

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-020740

(43)Date of publication of application : 23.01.2002

(51)Int.Cl.

C09K 11/06

C01B 19/04

(21)Application number : 2001-128836

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP

(22)Date of filing : 26.04.2001

(72)Inventor : KAWA MANABU

(30)Priority

Priority number : 2000131997 Priority date : 01.05.2000 Priority country : JP

(54) SEMICONDUCTIVE CRYSTAL ULTRAFINE PARTICLE HAVING LIGAND WITH HYPERBRANCHED STRUCTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide semiconductive crystal ultrafine particles excellent in solubility to a medium, uniform thin film formability and chemical stability owing to screening effect from the outside, and having controlled extinction or luminescent properties owing to its quantum effect.

SOLUTION: The semiconductive crystal ultrafine particles are such that a hyperbranched molecule is bound at its focal point thereto as the ligand having preferably a dendrimer structure (especially polybenzyl ether dendrone); wherein the focal point functional group contain preferably a phosphorus or sulfur atom, and the semiconductor crystal contain preferably at least one of group 12 to 17 elements.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-20740
(P2002-20740A)

(43) 公開日 平成14年1月23日 (2002.1.23)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード* (参考)
C 0 9 K 11/06		C 0 9 K 11/06	
C 0 1 B 19/04		C 0 1 B 19/04	C

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2001-128836 (P2001-128836)
(22) 出願日 平成13年4月26日 (2001.4.26)
(31) 優先権主張番号 特願2000-131997 (P2000-131997)
(32) 優先日 平成12年5月1日 (2000.5.1)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005968
三菱化学株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(72) 発明者 加和 学
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地
三菱化学株式会社横浜総合研究所内
(74) 代理人 100103997
弁理士 長谷川 暁司

(54) 【発明の名称】 超分岐構造配位子を有する半導体結晶超微粒子

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 媒質への溶解性、均質な薄膜形成性、及び外界からの遮蔽効果による化学的安定性に優れ、量子効果による制御された吸光あるいは発光特性を有する半導体結晶超微粒子を提供する。

【解決手段】 超分岐分子がそのフォーカルポイントにおいて配位子として結合されてなる半導体結晶超微粒子。超分岐分子が dendrimer 構造を有するのが好ましく、特にポリベンジルーテル dendron が好ましい。またフォーカルポイント官能基がリン原子又は硫黄原子を含有するものが好ましい。さらに半導体結晶が周期表第12~17族元素を含むものであるのが好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 超分岐分子がそのフォーカルポイントにおいて配位子として結合されてなる半導体結晶超微粒子。

【請求項2】 超分岐分子のフォーカルポイント官能基が周期表第15又は16族元素を含有するものである請求項1に記載の半導体結晶超微粒子。

【請求項3】 半導体結晶が周期表第12～17族元素を含むものである請求項1又は2に記載の半導体結晶超微粒子。

【請求項4】 半導体がII-VI族化合物半導体又はIII-V族化合物半導体である請求項1～3のいずれかに記載の半導体超微粒子。

【請求項5】 半導体結晶がコア-シェル構造を有するものであり、該シェルが、温度300Kにおけるバルク状態のバンドギャップが2.0電子ボルト以上の半導体結晶である請求項1～4のいずれかに記載の半導体結晶超微粒子。

【請求項6】 超分岐分子が芳香族基を繰り返し単位として有するものである請求項1～5のいずれかに記載の半導体結晶超微粒子。

【請求項7】 超分岐分子がデンドリマー構造を有するものである請求項1～6のいずれかに記載の半導体結晶超微粒子。

【請求項8】 超分岐分子がポリベンジルエーテルデンドロンである請求項1～7のいずれかに記載の半導体結晶超微粒子。

【請求項9】 非フォーカルポイント末端に炭素-炭素多重結合を有する超分岐分子を配位子として有する請求項1～8のいずれかに記載の半導体結晶超微粒子。

【請求項10】 超分岐分子のフォーカルポイント官能基がリン原子又は硫黄原子を含有するものである請求項1～9のいずれかに記載の半導体結晶超微粒子。

【請求項11】 超分岐分子による配位子交換反応を行う工程を有することを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載の半導体結晶超微粒子の製造方法。

【請求項12】 請求項1～10のいずれかに記載の半導体結晶超微粒子を含有する薄膜状成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は半導体結晶超微粒子に関する。詳しくは、各種溶媒や高分子等の媒質への溶解性や分散性と、均質な薄膜形成性に優れ、しかも化学的安定性にも優れた半導体結晶超微粒子に関する。本発明の超微粒子は、量子効果による制御された吸光あるいは発光特性を有する場合があり、光学特性を利用する超高密度記録材料、あるいは、発光素子や光導波路として利用される光学材料を与え、情報・通信・光コンピュータ・蛍光診断等の分野で利用される。

【0002】

【従来の技術】半導体結晶超微粒子の製造方法として、従来の真空製造プロセス、例えば分子線エピタキシー法(MBE法)、有機金属気相成長法(MOVPE法)、あるいは原子層エピタキシー法(ALC法)等が挙げられる。かかる真空製造プロセスにより高い純度の製品が得られるが、生成する超微粒子は基板上に強固に付着した状態でしか得られず溶媒や高分子等の媒質に自由に分散利用できるものではなかった。

【0003】これに対して近年、量子効果による制御された吸光あるいは発光特性を有する半導体結晶超微粒子については多数の報告がある。例えばC. B. Murrayら; J. Am. Chem. Soc., 115巻, 8706頁(1993)にはトリオクチルホスフィン(以下TOPOと略記)のような有機配位子を使用したトルエン等の有機溶媒への溶解性の優れた半導体結晶超微粒子が報告されている。また、かかる超微粒子を含有する薄膜状成形体の利用も例えばV. L. Colvinら; Nature, 370巻, 354頁(1994)や特表平7-502479号公報において開示されている。しかしながら従来の半導体結晶超微粒子は、TOPO等のトリアルキルホスフィンオキシドやトリオクチルホスフィン(以下TOPと略記)等のトリアルキルホスフィンに代表される有機配位子を含有していても、例えばポリスチレンやポリメチルメタクリレート等の汎用の透明有機高分子媒体への溶解性が必ずしも十分でなく、超微粒子の高分子マトリクスにおける相分離による不均質組成物を与える場合が多く、高度の透明性を要求される光学分野への応用に制限があった。

【0004】一方、デンドリマーに代表される超分岐構造を有する分子は、同程度の分子量の直鎖状分子に比べて優れた溶媒溶解性を有することが知られている。例えばV. Chechikら; Langmuir, 15巻, 6364頁(1999)には、Aldrich社から"Starburst"の商標で市販のポリアミドアミン(PAMAM)デンドリマー(第4世代、理論分子量14215、1分子に64個の表面アミノ基を含有)の表面アミノ基の一部又は全部を3-メルカプトプロパン酸のアミドに変換すると、該メルカプト基が金コロイド粒子表面に配位してこれが水溶性になることが報告されている。この場合、該デンドリマー分子鎖は球状の空間的広がりを持つがこれは可撓性に富み扁平化して該金コロイド粒子表面を被覆すると考察されている。そして、金コロイド粒子の量子効果によると考えられる515ナノメートル(以下nmと記載)にピークを有する吸収帯が報告されているものの、かかる金属粒子は半導体に見られる価電子帯(Valence band)から伝導帯(Conduction band)への電子励起に基づく発光特性を原理的に持たず、またこの報告による技術により該PAMAMデンドリマーを半導体超微粒子の表面に配位させることはできなかった。

【0005】K. Sooklalら: *Adv. Mater.*, 10巻, 1083頁(1998)には、前記の第4世代のアミノ基末端PAMAMあるいは第3.5世代と称されている同数の末端カルボキシル基を有するPAMAMデンドリマーと硫化カドミウム(CdS)超微粒子との複合体が報告されており、この複合体組成物が青色発光能を有することが報告されている。しかしこの報告では、CdS超微粒子と安定な配位結合を形成する硫黄やリン等の元素の起用は検討されておらず、また使用されたデンドリマーは球状の脂肪族アミドアミン分子鎖の広がりをもつその末端にアミノ基やカルボキシル基のような親水性官能基を結合したものに限定されていたので、かかる複合体の安定性、あるいは溶剤や透明樹脂等の汎用有機媒質への溶解性の点で実用上問題を残していた。

【0006】Z. Borら: *Chem. Lett.*, 1197頁(1998)には、フォーカルポイントにメルカプト基(-SH)あるいはジスルフィド基(-S-S-)を有するポリベンジルエーテルデンドリマーと、該硫黄官能基を介したバルク状態の金表面への結合が報告されている。しかし、ここで開示された技術により該デンドリマーを半導体結晶超微粒子の表面に配位させることはできなかった。

【0007】デンドリマーのもう1つの効果として、その大きな超分岐骨格の空間的広がり起因する排除体積(Site Exclusion)効果がM. Kawaら: *Chem. Mater.*, 10巻, 286-296頁(1998)に報告されており、かかる効果を半導体結晶表面に対して発現させると外界からの好ましくない影響(例えば溶媒、酸、塩基、酸素、オゾン等の反応性分子による表面の変質)を遮蔽する効果が期待されるが、前記文献の技術ではデンドリマーを半導体結晶の表面に配位させることはできなかった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記実情に鑑みてなされたものであり、その主目的は半導体結晶超微粒子に対して、従来になかった優れた媒質への溶解性、均質な薄膜形成性、更に外界からの好ましくない影響からの遮蔽効果を付与することにあり、同時にかかる超微粒子の好適な製造方法と用途を提供するものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者は上記の目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、デンドロン等の超分岐分子のフォーカルポイントに硫黄やリン等の遷移金属への配位力を有する元素を導入したものを半導体結晶超微粒子の配位子として使用すると、該超微粒子が非常に優れた媒質への溶解性、薄膜形成性、更に、外界からの好ましくない影響からの遮蔽効果を発揮することを見だし、本発明に到達した。

【0010】即ち本発明の要旨は、

1. 超分岐分子がそのフォーカルポイントにおいて配位子として結合されてなる半導体結晶超微粒子、
2. 超分岐分子による配位子交換反応を行う工程を含むことを特徴とする前記半導体結晶超微粒子の製造方法、
3. 超分岐分子を半導体結晶超微粒子の表面に存在する官能基の化学反応により導入することを特徴とする前記の半導体結晶超微粒子の製造方法、
4. 前記半導体結晶超微粒子を含有する薄膜状成形体の4点に存する。

【0011】

【発明の実施の形態】[超分岐分子] 本発明における超分岐分子とは、デンドリマー構造又はこれに類似する樹枝状の超分岐構造を有する分子である。例えば、D. A. Tomaliaら: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 29巻, 138-175頁(1990)、あるいは柿本: 化学, 50巻, 608-612頁(1995)に述べられているいわゆるHyperbranched polymersと総称される分子がこれに該当する。図1に模式的に示すように、かかる超分岐の開始点をフォーカルポイントと呼ぶ。分子量・分子量分布・末端基の可変性とその制御可能性から、完全に規則的な超分岐構造を有する分子であるデンドリマー構造が本発明には最適である。なお図1に模式的に示すように、デンドリマー構造の分岐の次数を「世代」と呼ぶ。

【0012】本発明に用いられる超分岐分子は、そのフォーカルポイントにおいて後述する半導体結晶本体に配位して本発明の超微粒子を形成する。前記公知文献で使用されている市販のPAMAMデンドリマーはその表面官能基で超微粒子と結合しているため、本発明の超微粒子には該当しない。従って、本発明に好適に用いられる超分岐分子の代表的な構造概念としてはデンドロンと総称される構造、即ち、例えばG. R. Newkomeら: "Dendritic Molecules: Concepts, Synthesis, Perspectives": VCH Verlagsgesellschaft mbH社刊(Weinheim, Germany, 1996)の110頁に記載されているように、主にConvergent法と呼ばれる超分岐末端側の構成単位から組み上げてゆく合成戦略により得られるデンドリマー分子の「部品」の意味で用いられる構造が例示される。

【0013】デンドロンは一般に、紙面上に構造式を書くとき扇形(あるいはくさび型: Wedgeとも呼ばれる)に順次樹枝状分岐を広げる形で表される。また、実際にそのようなコンホメーションをとることが、例えばアルコール性水酸基をフォーカルポイント官能基として有するポリベンジルエーテルデンドロンについてその水面上単分子膜(LB膜)の構造研究によりP. M. Savilleら: *J. Phys. Chem.*, 99巻, 8

283頁(1995)に報告されている。

【0014】図2に模式的に示すように、デンドロンのくさび型コンホメーションが、後述するリンや硫黄等の金属配位性元素をそのフォーカルポイント官能基に有する場合に半導体結晶超微粒子の球面を効率的に被覆することが本発明の優れた効果の要因の1つと推定される。本発明に使用可能な超分岐分子の構造例としては、前記のG. R. Newkomeら著の成書に記載の諸構造、例えば、E. Buhleierら; *Synthesis*, 1978年, 155頁、あるいはE. M. M. de Brabander-van den Bergら; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 32巻, 1308頁(1993)に報告されているポリプロピレンイミン構造、C. J. Hawkerら; *J. Am. Chem. Soc.*, 112巻, 7638頁(1990)に報告されているポリベンジルエーテル構造、A. Morikawaら; *Macromolecules*, 26巻, 6324-6329頁(1993)、T. M. Millerら; *J. Am. Chem. Soc.*, 115巻, 356-357頁(1993)、C. J. Hawkerら; *Macromolecules*, 29巻, 4370-4380頁(1996)、A. Morikawa; *Macromolecules*, 31巻, 5999-6009頁(1998)等に報告されている各種芳香族ポリエーテルケトン構造、C. J. Hawkerら; *J. Am. Chem. Soc.*, 113巻, 4583頁(1991)に報告されている芳香族ポリエステル構造、E. Malmstromら; *Macromolecules*, 28巻, 1698頁(1995)に報告されているポリ[2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸]構造、A. Morikawaら; *Polymer J.*, 24巻, 573頁(1992)に報告されているポリシロキサン構造、J. Rooversら; *Polym. Preprints*, 33巻, 182頁(1992)に報告されているポリカルボシラン構造、G. R. Newkomeら; *J. Org. Chem.*, 50巻, 2003頁(1985)に報告されているポリエーテルアミド構造、前記したAldrich社から市販のPAMAMデンドリマーと同一のポリアミドアミン構造、あるいはM. Jayaramanら; *J. Am. Chem. Soc.*, 120巻, 12996頁(1998)に報告されている脂肪族ポリエーテル構造、H. Ihreら; *Macromolecules*, 31巻, 4061頁(1998)に報告されている脂肪族ポリエステル構造等が挙げられ、合成のしやすさと安定性から前記ポリプロピレンイミン構造、前記ポリアミドアミン構造、前記脂肪族ポリエーテル構造、前記ポリベンジルエーテル構造、前記芳香族ポリエーテルケトン構造、前記H. Ihreらによる脂肪族ポリエステル構造等が好ましく、半導体結晶超微粒子への溶解性付与の点では前記

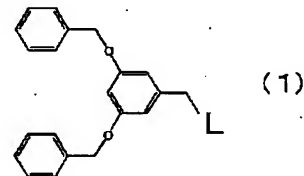
脂肪族ポリエーテル構造、前記芳香族ポリエーテルケトン構造、前記ポリベンジルエーテル構造、あるいは前記H. Ihreらによる脂肪族ポリエステル構造等がより好ましく、中でも前記ポリベンジルエーテル構造あるいは前記芳香族ポリエーテルケトン構造等の芳香族基を繰り返し単位に含有するものが更に好ましく、3, 5-ジオキシベンジル残基を繰り返し単位とするポリベンジルエーテル構造が最も好ましい。なお、3, 5-ジオキシベンジル基を繰り返し単位とするポリベンジルエーテル構造や前記芳香族ポリエーテルケトン構造を有するデンドロンを配位子として使用すると、該デンドロンはUV光を吸収するのでその増感効果により半導体結晶超微粒子の発光が増強される場合があり非常に好ましい。

【0015】特に好ましいポリベンジルエーテルデンドロンの具体的構造は、第1世代である下記一般式

(1)、第2世代である下記一般式(2)、及び第3世代である下記一般式(3)等である。なお一般式(1)~(3)においてLはフォーカルポイント官能基を表す。

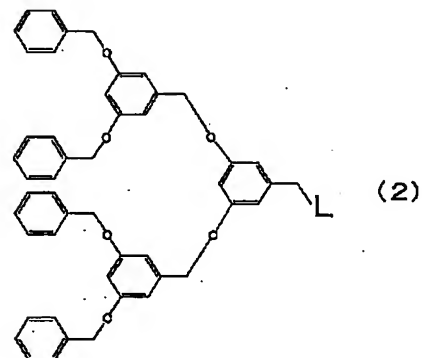
【0016】

【化1】



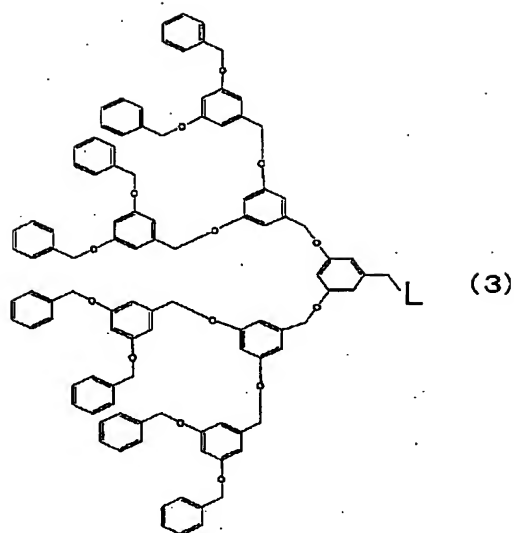
【0017】

【化2】



【0018】

【化3】



このようなフォーカルポイント官能基 L を有するポリベンジルエーテルデンドロンは、例えば前出のZ. B. 著の文献に記載のように、官能基 L を与える適当な試剤を前出のC. J. Hawkerら; J. Am. Chem. Soc., 112巻, 7638頁(1990)において公知の任意世代のデンドリティックベンジルブロミドに対して作用させる求核置換反応により合成可能である。かかる官能基 L を与える適当な試剤としては、例えば、アンモニア、ホスフィン(PH_3)やアルシン(AsH_3)等の周期表第15族元素の水素化物、1級アミンや2級アミン等の活性水素を有するアミン類、アジ化ナトリウム等のアジ化塩類、硫化水素やセレン化水素あるいはテルル化水素等の周期表第16族元素の水素化物、硫化ナトリウムあるいはセレン化ナトリウム等の周期表第16族元素のアルカリ金属塩、チオ尿素、チオアセタミド、チオシアン酸アンモニウムのような硫化剤等が挙げられる。かかる求核置換反応は、例えばN, N-ジメチルホルムアミドやN-メチルピロリドン等のアミド系非プロトン性溶剤やテトラヒドロフラン等のエーテル系溶剤中で、適当な塩基(例えば水素化ナトリウム、水素化カルシウム等の金属水素化物、水酸化ナトリウムや水酸化カリウム等の苛性アルカリ類、炭酸ナトリウムや炭酸カリウム等のアルカリ金属炭酸塩、トリエチルアミンやエチルジイソプロピルアミン、9-BBN等の3級アミン、ピリジンや4-ジメチルアミノピリジン(DMAP)等の含窒素芳香族化合物等)を作用させて行われる。この場合、必要に応じて30~150℃程度に加熱しても構わない。また、生成物あるいは反応中間体が光照射あるいは酸化により分解しやすい場合には、遮光条件、あるいは窒素やアルゴン等の不活性気体雰囲気下で反応を行うのが好ましい場合もある。

【0019】本発明で用いる超分岐分子は、超分岐分子である限りにおいてその分岐構造に制限はないので、完全に制御されたデンドロンでなくとも差し支えなく、デ

ンドロンである場合でもその世代数に制限はない。デンドロンを用いる場合の世代数として、通常1~5、溶解性と合成の容易性から好ましくは1~4、更に好ましくは1~3、最も好ましくは2~3とする。

【0020】本発明において好ましく用いられる超分岐分子の重量平均分子量は、250~30,000であり、好ましくは300~20,000、より好ましくは300~10,000、更に好ましくは300~8,000、最も好ましくは300~6,000である。該分子量が小さ過ぎると、本発明の目的である半導体結晶超微粒子への溶解性付与の効果が不十分となる場合があり、逆に大き過ぎると配位能力が極端に低下する場合がある。

【0021】該超分岐分子の分子量分布は、重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n との比 M_w/M_n の値として、理想的には1(即ち、理想的なデンドロン等、分子量に分布がない状態)であるが、通常1~10であることが好ましく、より好ましくは1~7、更に好ましくは1~5、最も好ましくは1~3に制御することが好ましい。なお、超分岐分子の分子量及び分子量分布は、例えば質量分析、特にMALDI-TOF-MS(Matrix-assisted laser desorption ionization time-of-flight mass spectra)により好適に測定される。

【0022】該超分岐分子の非フォーカルポイント側末端(即ち超分岐末端)は、配位子として機能する場合に最外殻に来るので、その末端基構造は超微粒子全体の溶解性に影響を与える重要な要因である。好ましい末端基構造としては、前記一般式(1)~(3)に示すようなフェニル基、4-メチルフェニル基、4-エチルフェニル基、4-イソプロピルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基等のアルキル置換フェニル基類、4-ビニルフェニル基、3-ビニルフェニル基、4-エチニルフェニル基等の炭素-炭素多重結合を置換基として有するフェニル基類、4-メトキシフェニル基、4-エトキシフェニル基、3-メトキシフェニル基、3,5-ジメトキシフェニル基、トリエチレングリコールモノメチルエーテル残基を4位に結合したフェニル基等のアルコキシ置換フェニル基類、4-クロロフェニル基、3-クロロフェニル基、4-ブromoフェニル基、4-ヨードフェニル基等のハロゲン置換フェニル基類、4-アセトキシフェニル基、3-アセトキシフェニル基、3,5-ジアセトキシフェニル基、4-アクリロイルオキシフェニル基、3-アクリロイルオキシフェニル基、4-メタクリロイルオキシフェニル基等のアシル置換フェニル基類等が例示される。これらのうち溶解性の点で好ましいのは、フェニル基、4-メチルフェニル基、4-イソプロピルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基等のアルキル置換フェニル基類、4-メトキシフェニル

基、3-メトキシフェニル基、3, 5-ジメトキシフェニル基等のアルコキシ基置換フェニル基類、4-アセトキシフェニル基、3-アセトキシフェニル基、3, 5-ジアセトキシフェニル基等のアシル基置換フェニル基類等であり、中でもフェニル基、4-メチルフェニル基等のアルキル置換フェニル基類、4-メトキシフェニル基、3-メトキシフェニル基、3, 5-ジメトキシフェニル基等のアルコキシ基置換フェニル基類等が更に好ましい。また、4-ビニルフェニル基、3-ビニルフェニル基、4-エチルフェニル基、4-アクリロイルオキシフェニル基、3-アクリロイルオキシフェニル基、4-メタクリロイルオキシフェニル基等の炭素-炭素多重結合を置換基中に有するフェニル基類は、超微粒子表面にラジカル反応やイオン反応等の重合反応性を付与するので、超微粒子をスチレンやメチルメタクリレート等の汎用透明樹脂モノマーに溶解した後、アゾビスイソブチロニトリル等のラジカル開始剤の存在下でのラジカル共重合等により樹脂組成物を得る末端基として好適であり、特に4-ビニルフェニル基はこの目的で最適である。

【0023】本発明においては異なる複数種の超分岐分子を混合して配位として使用しても構わない。

【フォーカルポイント官能基】本発明に用いられる超分岐分子は、そのフォーカルポイント官能基が周期表第15又は16族元素を含有するものであることが望ましい。これは、周期表第15又は16族元素は金属元素に対する配位力が強いので、図2に模式的に示したようなフォーカルポイントでの半導体結晶超微粒子への配位を実現しやすいためである。

【0024】なお、ここで言うフォーカルポイント官能基とは、超分岐分子のフォーカルポイント構造（例えば前記一般式(1)～(3)においてはフォーカルポイントに位置するベンゼン環が該当するが、PAMAM dendrimer構造やポリプロピレンイミン構造における窒素原子のように単一原子である場合もあり得る）に直鎖状に結合した原子数として0～5個の連結基を介して結合した末端官能基である。かかる連結基として好ましいのは、炭素数5以下のメチレン鎖、酸素原子（エーテル結合）、硫黄原子（チオエーテル結合又はスルフィド結合）、ジスルフィド結合、エステル結合、カーボネート結合、アミド結合、尿素結合、ウレタン結合等である。かかる連結基を介さず、フォーカルポイント官能基が直接前記のフォーカルポイント構造に結合していても構わず、あるいはフォーカルポイント構造自体がフォーカルポイント官能基を含んだりフォーカルポイント官能基それ自身と同一であっても構わない。例えば、3級アミノ基、ホスフィン基、あるいはホスフィンオキシド基等は、それ自身が3分岐のフォーカルポイント構造となりうる。

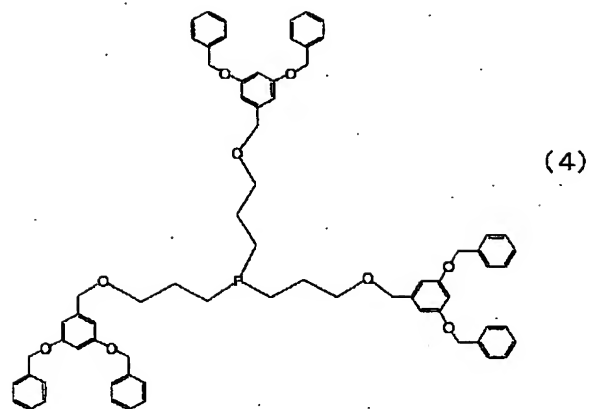
【0025】周期表第15又は16族元素を含有する好

ましいフォーカルポイント官能基としては、1級アミノ基（ $-NH_2$ ）、2級アミノ基（ $-NHR$ ；但しRはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、フェニル基等の炭素数6以下の炭化水素基である；以下同様）、3級アミノ基（ $-NR^1R^2$ ；但し R^1 及び R^2 は独立にメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、フェニル基等の炭素数6以下の炭化水素基である；以下同様）、ピリジル基等の窒素含有官能基、1級ホスフィン基（ $-PH_2$ ）、2級ホスフィン基（ $-PHR$ ）、3級ホスフィン基（ $-PR^1R^2$ ）、1級ホスフィンオキシド基（ $-PH_2=O$ ）、2級ホスフィンオキシド基（ $-PHR=O$ ）、3級ホスフィンオキシド基（ $-PR^1R^2=O$ ）、1級ホスフィンセレニド基（ $-PH_2=Se$ ）、2級ホスフィンセレニド基（ $-PHR=Se$ ）、3級ホスフィンセレニド基（ $-PR^1R^2=Se$ ）等のリン含有官能基等の周期表第15族元素を含有する官能基、水酸基（ $-OH$ ）、メチルエーテル基（ $-OCH_3$ ）、フェニルエーテル基（ $-OC_6H_5$ ）、カルボキシル基（ $-COOH$ ）等の酸素含有官能基、メルカプト基（又はチオール基； $-SH$ ）、メチルスルフィド基（ $-SCH_3$ ）、エチルスルフィド基（ $-SCH_2CH_3$ ）、フェニルスルフィド基（ $-SC_6H_5$ ）、メチルジスルフィド基（ $-S-S-CH_3$ ）、フェニルジスルフィド基（ $-S-S-C_6H_5$ ）、チオ酸基（ $-COSH$ ）、ジチオ酸基（ $-CS_2SH$ ）、キサントゲン酸基、キサントゲート基、イソチオシアネート基、チオカルバメート基、チオフェン環等の硫黄含有官能基、同様に $-SeH$ 、 $-SeCH_3$ 、 $-SeC_6H_5$ 、 $-Se-Se-CH_3$ 等のセレン含有官能基等の周期表第16族元素を含有する官能基等が例示される。これらのうち好ましく利用されるのは、ピリジル基等の窒素含有官能基、3級ホスフィン基、3級ホスフィンオキシド基、3級ホスフィンセレニド基等のリン含有官能基等の周期表第15族元素を含有する官能基、メルカプト基、メチルスルフィド基等の硫黄含有官能基等の周期表第16族元素を含有する官能基であり、中でも3級ホスフィン基、3級ホスフィンオキシド基等のリン含有官能基、あるいはメルカプト基等の硫黄含有官能基等は更に好ましく用いられ、メルカプト基は最も好ましく用いられる。

【0026】特に好ましいフォーカルポイント官能基を有するデンドロンの具体的構造としては、ポリベンジルエーテル構造を有する前記式(1)～(3)においてLがメルカプト基（ $-SH$ ）であるチオールデンドロン類、あるいは下記式(4)及び(5)に記載のホスフィン基をフォーカルポイント構造とするポリベンジルエーテル構造を有するデンドロン、下記式(6)及び(7)に記載のホスフィンオキシド基をフォーカルポイント構造とするポリベンジルエーテル構造を有するデンドロン等が例示される。

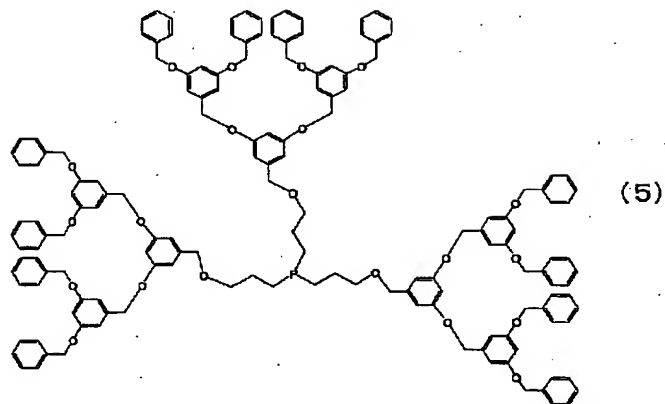
【0027】

【化4】



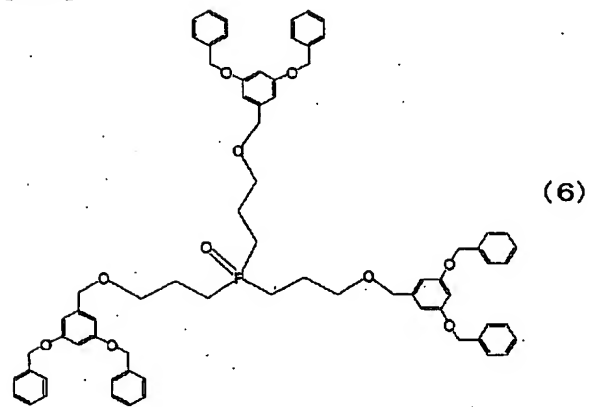
【0028】

【化5】



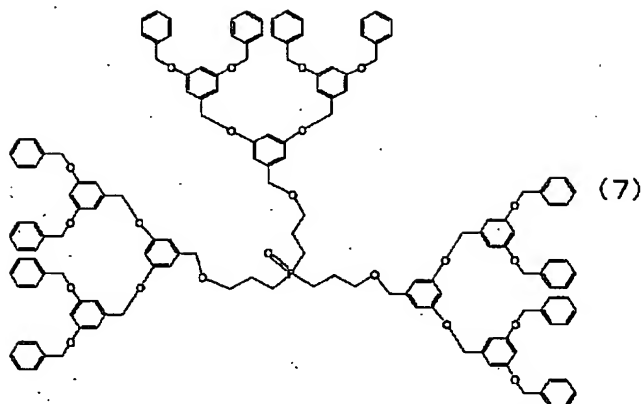
【0029】

【化6】



【0030】

【化7】



かかるホスフィン基又はホスフィンオキシド基をフォーカルポイント構造とするデンドロン（以下それぞれ、ホスフィンデンドロン又はホスフィンオキシドデンドロンと略称する）は、例えば、トリス（３－ヒドロキシプロピル）ホスフィン又は相当するホスフィンオキシドであるトリス（３－ヒドロキシプロピル）ホスフィンオキシドと前記のデンドリチックベンジルブロミドとを適当な塩基の存在下の縮合によりエーテル結合して得られる。

【００３１】特にホスフィンデンドロン類を得る場合には、ホスフィン基は分子状酸素存在下で酸化されやすいので、窒素やアルゴン等の不活性気体雰囲気下で反応を行うのが好ましく、使用する溶剤をあらかじめかかる不活性気体でバブリングして置換・脱気しておくのが好ましい場合もある。また、生成物あるいは反応中間体が光照射あるいは酸化により分解しやすい場合には、遮光条件下で反応を行うのが好ましい場合もある。

【００３２】メルカプト基やホスフィン基等、酸化されやすいフォーカルポイント官能基を有する超分岐分子は、窒素やアルゴン等の不活性雰囲気及び／又は遮光条件下で、必要に応じて冷蔵や冷凍保存するのが望ましい場合がある。なお、かかるフォーカルポイント官能基が実際に半導体結晶超微粒子と結合している結合様式は完全に解明されていないが、リンや硫黄等の周期表第１５又は１６族元素は、後述する半導体結晶組成中の金属元素とイオン結合、共有結合あるいは配位結合しているものと推定される。

【００３３】【超微粒子】本発明の半導体結晶超微粒子は、後に例示するような半導体結晶を必須構成成分とするものであり、半導体結晶粒径により制御される量子効果により量子化されたエキシトン準位が関与する電磁波の吸収及び／又は発生現象を示すものであることが望ましい。応用上特に有用な電磁波の吸収及び／又は発生波長範囲は遠紫外～赤外領域の光であり、通常１５０～１００００nm、好ましくは１８０～８０００nm、更に好ましくは２００～６０００nm、最も好ましくは２２０～４０００nm程度の範囲である。

【００３４】本発明の半導体結晶超微粒子は、半導体結

晶本体とその表面に配位する超分岐分子とを必須構成成分とする。該半導体結晶本体は、半導体単結晶、複数半導体結晶組成が相分離した混晶、相分離の観察されない混合半導体結晶のいずれでも構わず、後述するコアシェル構造をとっていても構わない。かかる半導体結晶本体の粒径は、数平均粒径として通常１～２０nm、光の吸収や発光等の電磁気学的特性の点で好ましくは２～１２nm、更に好ましくは２．５～１０nm程度である。かかる粒径は、透過型電子顕微鏡（TEM）による観察で通常決定可能であるが、含有元素の原子番号が小さく電子線によるコントラストが得にくい場合には、原子間力顕微鏡（AFM）による観察や溶液での光散乱や中性子散乱測定に元素分析等の組成分析結果を組み合わせで見積もることができる。

【００３５】該半導体結晶本体の粒径分布は前記の平均粒径の範囲内である限りにおいて制限はなく、例えば、半導体結晶本体の量子効果による光吸収や発光特性を利用すると、かかる分布を変えることで必要とする発光の波長幅を変化させることができる場合がある。なお、かかる波長幅を狭くする必要がある場合には該粒径分布を狭くするが、通常、標準偏差として±３０％以内、好ましくは±２０％以内、更に好ましくは±１０％以内である。この標準偏差の範囲を超えた粒径分布の場合、量子効果による発光波長幅を狭くする目的を十分に達成することが困難となる。

【００３６】【半導体結晶】本発明における半導体結晶超微粒子に含まれる半導体結晶組成には特に制限はないが、周期表第１２～１７族元素を含むものであるのが好ましい。本発明の超微粒子に使用可能な半導体結晶の組成例を元素記号あるいは組成式として例示すると、C、Si、Ge、Sn等の周期表第１４族元素の単体、P（黒リン）等の周期表第１５族元素の単体、SeやTe等の周期表第１６族元素の単体、SiC等の複数の周期表第１４族元素からなる化合物、SnO₂、Sn(II)Sn(IV)S₃、SnS₂、SnS、SnSe、SnTe、PbS、PbSe、PbTe等の周期表第１４族元素と周期表第１６族元素との化合物、BN、BP、BAs、AlN、AlP、AlAs、AlSb、GaN、G

aP、GaAs、GaSb、InN、InP、InAs、InSb等の周期表第13族元素と周期表第15族元素との化合物（あるいはIII-V族化合物半導体）、 Al_2S_3 、 Al_2Se_3 、 Ga_2S_3 、 Ga_2Se_3 、 Ga_2Te_3 、 In_2O_3 、 In_2S_3 、 In_2Se_3 、 In_2Te_3 等の周期表第13族元素と周期表第16族元素との化合物、TlCl、TlBr、TlI等の周期表第13族元素と周期表第17族元素との化合物、ZnO、ZnS、ZnSe、ZnTe、CdO、CdS、CdSe、CdTe、HgS、HgSe、HgTe等の周期表第12族元素と周期表第16族元素との化合物（あるいはII-VI族化合物半導体）、 As_2S_3 、 As_2Se_3 、 As_2Te_3 、 Sb_2S_3 、 Sb_2Se_3 、 Sb_2Te_3 、 Bi_2S_3 、 Bi_2Se_3 、 Bi_2Te_3 等の周期表第15族元素と周期表第16族元素との化合物、 Cu_2O 、 Cu_2Se 等の周期表第11族元素と周期表第16族元素との化合物、CuCl、CuBr、CuI、AgCl、AgBr等の周期表第11族元素と周期表第17族元素との化合物、NiO等の周期表第10族元素と周期表第16族元素との化合物、CoO、CoS等の周期表第9族元素と周期表第16族元素との化合物、 Fe_3O_4 等の酸化鉄類、FeS等の周期表第8族元素と周期表第16族元素との化合物、MnO等の周期表第7族元素と周期表第16族元素との化合物、 MoS_2 、 WO_2 等の周期表第6族元素と周期表第16族元素との化合物、VO、 VO_2 、 Ta_2O_5 等の周期表第5族元素と周期表第16族元素との化合物、 TiO_2 、 Ti_2O_5 、 Ti_2O_3 、 Ti_5O_9 等の酸化チタン類（結晶型はルチル型、ルチル／アナターゼの混晶型、アナターゼ型のいずれでも構わない）、 ZrO_2 等の周期表第4族元素と周期表第16族元素との化合物、MgS、MgSe等の周期表第2族元素と周期表第16族元素との化合物、 $CdCr_2O_4$ 、 $CdCr_2S_4$ 、 $CuCr_2S_4$ 、 $HgCr_2Se_4$ 等のカルコゲンスピネル類、あるいは $BaTiO_3$ 等が挙げられる。なお、G. Schmidら：Adv. Mater.，4巻，494頁（1991）に報告されている（BN）75（BF₂）15F₁₅や、D. Fenskeら：Angew. Chem. Int. Ed. Engl.，29巻，1452頁（1990）に報告されている $Cu_{146}Se_{73}$ （トリエチルホスフィン）₂₂のように構造の確定されている半導体クラスターも同様に例示される。

【0037】これらのうち実用的に重要なものは、例えばSnO₂、SnS₂、SnS、SnSe、SnTe、PbS、PbSe、PbTe等の周期表第14族元素と周期表第16族元素との化合物、GaN、GaP、GaAs、GaSb、InN、InP、InAs、InSb等のIII-V族化合物半導体、 Ga_2O_3 、 Ga_2S_3 、 Ga_2Se_3 、 Ga_2Te_3 、 In_2O_3 、 In_2S_3 、 In_2Se_3 、 In_2Te_3 等の周期表第13族元素と周期表第16族元素との化合物、ZnO、ZnS、ZnSe、Zn

Te、CdO、CdS、CdSe、CdTe、HgO、HgS、HgSe、HgTe等のII-VI族化合物半導体、 As_2O_3 、 As_2S_3 、 As_2Se_3 、 As_2Te_3 、 Sb_2O_3 、 Sb_2S_3 、 Sb_2Se_3 、 Sb_2Te_3 、 Bi_2O_3 、 Bi_2S_3 、 Bi_2Se_3 、 Bi_2Te_3 等の周期表第15族元素と周期表第16族元素との化合物、前記の酸化チタン類や ZrO_2 等の周期表第4族元素と周期表第16族元素との化合物、MgS、MgSe等の周期表第2族元素と周期表第16族元素との化合物である。

【0038】これらの中でも、SnO₂、GaN、GaP、 In_2O_3 、InN、InP、 Ga_2O_3 、 Ga_2S_3 、 In_2O_3 、 In_2S_3 、ZnO、ZnS、CdO、CdS、前記の酸化チタン類や ZrO_2 、MgS等は高い屈折率を有ししかも毒性の高い陰性元素を含まないので耐環境汚染性や生物への安全性の点で好ましく、この観点ではSnO₂、 In_2O_3 、ZnO、ZnS、前記の酸化チタン類や ZrO_2 等の毒性の高い陽性元素を含まない組成は更に好ましく、中でもZnO、あるいは前記の酸化チタン類（高屈折率性のためにはルチル型結晶が特に好ましい）や ZrO_2 等の酸化物半導体結晶は最も好ましい。なお、ルチル型酸化チタン結晶粒子の長波長側吸収端はバルク状態では通常400nm付近であるが、該結晶粒子の数平均粒径を本発明の範囲である0.5～30nm程度とすることで該長波長側吸収端波長をより短波長にずらすことが可能となり、可視領域での無色性を向上させる長所が生じる場合がある。

【0039】実用的に重要な可視領域とその近傍に発光帯を有するGaN、GaP、GaAs、InN、InP等のIII-V族化合物半導体、ZnO、ZnS、ZnSe、ZnTe、CdO、CdS、CdSe、CdTe、HgO、HgS等のII-VI族化合物半導体、 In_2O_3 、 In_2S_3 等が重要であり、中でも半導体結晶の粒径の制御性と発光能から好適なのはZnO、ZnS、ZnSe、ZnTe、CdO、CdS、CdSe等のII-VI族化合物半導体であり、特にZnSe、CdS、CdSe等がこの目的では更に好適に用いられる。

【0040】前記で例示した任意の半導体結晶の組成には、必要に応じて微量のドーブ物質（故意に添加する不純物の意味）として例えばAl、Mn、Cu、Zn、Ag、Cl、Ce、Eu、Tb、Er等の元素を加えても構わない。

【コアシェル構造をなす半導体結晶粒子】前記の半導体結晶粒子は、例えばA. R. Kortanら：J. Am. Chem. Soc.，112巻，1327頁（1990）あるいは米国特許5985173号公報（1999）に報告されているように、その半導体結晶の電子励起特性を改良する目的で内核（コア）と外殻（シェル）からなるいわゆるコアシェル構造とすると、該コアを成す半導体結晶の量子効果の安定性が改良される場合があるので、エキシトン準位に基づく吸収帯あるいは発光帯

を利用する用途、例えば球状微粒子光共振器に好適な場合がある。この場合、シェルの半導体結晶の組成として、禁制帯幅（バンドギャップ）がコアよりも大きなものを起用することによりエネルギー的な障壁を形成せしめることが一般に有効である。これは、外界の影響や結晶表面での結晶格子欠陥等の理由による望ましくない表面準位等の影響を抑制する機構によるものと推測される。

【0041】かかるシェルに好適に用いられる半導体結晶の組成としては、コア半導体結晶のバンドギャップにもよるが、バルク状態のバンドギャップが温度300Kにおいて2.0電子ボルト以上であるもの、例えばBN、BAs、GaNやGaP等のIII-V族化合物半導体、ZnO、ZnS、ZnSe、ZnTe、CdO、CdS等のII-VI族化合物半導体、MgSやMgSe等の周期表第2族元素と周期表第16族元素との化合物等が好適に用いられる。これらのうちより好ましいシェルとなる半導体結晶組成は、BN、BAs、GaN等のIII-V族化合物半導体、ZnO、ZnS、ZnSe、CdS等のII-VI族化合物半導体、MgS、MgSe等の周期表第2族元素と周期表第16族元素との化合物等のバルク状態のバンドギャップが温度300Kにおいて2.3電子ボルト以上のものであり、最も好ましいのはBN、BAs、GaN、ZnO、ZnS、ZnSe、MgS、MgSe等のバルク状態のバンドギャップが温度300Kにおいて2.5電子ボルト以上のものであり、化学合成上ZnSは最も好適に使用される。

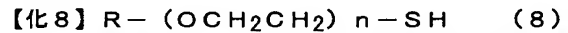
【0042】本発明の半導体結晶本体に用いられる特に好適なコア-シェル組成の組み合わせ例を組成式で表現すると、CdSe-ZnS、CdSe-ZnO、CdSe-CdS、CdS-ZnS、CdS-ZnO等が挙げられる。

〔補助的配位子〕本発明の半導体結晶超微粒子は、凝集等の好ましくない作用を抑制して安定化させる目的で前記の超分岐分子以外の補助的配位子をその表面に有していても構わない。かかる配位子を以下例示する。

(a) 硫黄含有化合物・・・メルカプトエタン、1-メルカプト-*n*-プロパン、1-メルカプト-*n*-ブタン、1-メルカプト-*n*-ヘキサン、メルカプトシクロヘキサン、1-メルカプト-*n*-オクタン、1-メルカプト-*n*-デカン等のメルカプトアルカン類、チオフェノール、4-メチルチオフェノール、4-tert-ブチルチオフェノール等のチオフェノール誘導体、ジメチルスルフィド、ジエチルスルフィド、ジブチルスルフィド、ジヘキシルスルフィド、ジオクチルスルフィド、ジデシルスルフィド等のジアルキルスルフィド類、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、ジブチルスルホキシド、ジヘキシルスルホキシド、ジオクチルスルホキシド、ジデシルスルホキシド等のジアルキルスルホキシド類、ジメチルジスルフィド、ジエチルジスルフィド、

ジブチルジスルフィド、ジヘキシルジスルフィド、ジオクチルジスルフィド、ジデシルジスルフィド等のジアルキルジスルフィド類、チオ尿素、チオアセタミド等のチオカルボニル基を有する化合物、チオフェン等の硫黄含有芳香族化合物、下記一般式(8)に示す片末端がメルカプト基となったポリエチレングリコール類等。

【0043】



但し、一般式(1)においてRは水素原子又は炭素数10以下の炭化水素基（例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、ヘキシル基、オクチル基、ノニル基、フェニル基等であり、好ましくはメチル基あるいはエチル基である）を表し、*n*は重合度を表す自然数であり通常 $2 \leq n \leq 50$ 程度、過度の立体的障害を避ける観点で好ましくは $2 \leq n \leq 40$ 程度、更に好ましくは $2 \leq n \leq 30$ 程度、最も好ましくは $2 \leq n \leq 20$ 程度である。

(b) リン含有化合物・・・トリエチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリヘキシルホスフィン、トリオクチルホスフィン、トリデシルホスフィン等のトリアルキルホスフィン類、トリエチルホスフィンオキシド、トリブチルホスフィンオキシド、トリヘキシルホスフィンオキシド、トリオクチルホスフィンオキシド、トリデシルホスフィンオキシド等のトリアルキルホスフィンオキシド類、トリフェニルホスフィンやトリフェニルホスフィンオキシド等の芳香族ホスフィンあるいは芳香族ホスフィンオキシド類等。

(c) 窒素含有化合物・・・ピリジンやキノリン等の窒素含有芳香族化合物、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリヘキシルアミン、トリオクチルアミン、トリデシルアミン、トリフェニルアミン、メチルジフェニルアミン、ジエチルフェニルアミン、トリベンジルアミン等の3級アミン類、ジエチルアミン、ジブチルアミン、ジヘキシルアミン、ジオクチルアミン、ジデシルアミン、ジフェニルアミン、ジベンジルアミン等の2級アミン類、ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、ヘキサデシルアミン、オクタデシルアミン、フェニルアミン、ベンジルアミン等の1級アミン類、ニトリロ三酢酸トリエチルエステル等のアミノ基を有するカルボン酸エステル類等。

【0044】これら例示した補助的配位子のうち好ましいのは、メルカプトエタン、1-メルカプト-*n*-プロパン、1-メルカプト-*n*-ブタン、1-メルカプト-*n*-ヘキサン、メルカプトシクロヘキサン等の炭素数6以下のメルカプトアルカン類、チオフェノール、4-メチルチオフェノール、4-tert-ブチルチオフェノール等のチオフェノール誘導体、ジメチルスルフィド、ジエチルスルフィド、ジブチルスルフィド等の総炭素数8以下のジアルキルスルフィド類、ジメチルスルホキシ

ド、ジエチルスルホキシド、ジブチルスルホキシド等の総炭素数8以下のジアルキルスルホキシド類等の硫黄含有化合物、トリブチルホスフィン、トリヘキシルホスフィン、トリオクチルホスフィン等の総炭素数24以下のトリアルキルホスフィン類、トリエチルホスフィンオキシド、トリブチルホスフィンオキシド、トリヘキシルホスフィンオキシド、トリオクチルホスフィンオキシド等の総炭素数24以下のトリアルキルホスフィンオキシド類、トリフェニルホスフィンやトリフェニルホスフィンオキシド等の芳香族ホスフィンあるいは芳香族ホスフィンオキシド類等のリン含有化合物、及びピリジン等の窒素含有芳香族化合物であり、中でもメルカプトエタン、1-メルカプト-n-ブタン等の炭素数4以下のメルカプトアルカン類、チオフェノール、4-メチルチオフェノール、4-tert-ブチルチオフェノール等のチオフェノール誘導体、ジメチルスルフィド、ジエチルスルフィド、ジブチルスルフィド等の総炭素数8以下のジアルキルスルフィド類、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、ジブチルスルホキシド等の総炭素数8以下のジアルキルスルホキシド類等の硫黄含有化合物、トリブチルホスフィン、トリヘキシルホスフィン等の総炭素数18以下のトリアルキルホスフィン類、トリエチルホスフィンオキシド、トリブチルホスフィンオキシド、トリヘキシルホスフィンオキシド等の総炭素数18以下のトリアルキルホスフィンオキシド類、トリフェニルホスフィンやトリフェニルホスフィンオキシド等の芳香族ホスフィンあるいは芳香族ホスフィンオキシド類等のリン含有化合物が更に好適である。

【0045】〔半導体結晶超微粒子の製造方法〕従来行われている下記の半導体結晶超微粒子の製造方法等、任意の方法を使用して構わない。前記真空製造プロセスを利用しても構わないが、好適な方法として以下の3つの液相法が例示される。

(a) 原料水溶液を非極性有機溶媒中の逆ミセルとして存在させ該逆ミセル相中にて結晶成長させる方法（以下「逆ミセル法」と呼ぶ）であり、例えばB. S. Zouら: *Int. J. Quant. Chem.*, 72巻, 439 (1999) に報告されている方法である。汎用的な反応釜において公知の逆ミセル安定化技術が利用でき、比較的安価かつ化学的に安定な塩を原料とすることができ、しかも水の沸点を超えない比較的低温で行われるため工業生産に適した方法である。但し、下記のホットソープ法の場合に比べて現状技術では発光特性に劣る場合がある。

(b) 熱分解性原料を高温の液相有機媒体に注入して結晶成長させる方法（以下、ホットソープ法と呼ぶ）であり、例えば前記のKataria著の文献に報告されている方法である。前記の逆ミセル法に比べて粒径分布と純度に優れた半導体結晶粒子が得られ、生成物は発光特性に優れた有機溶媒に通常可溶である特徴がある。ホット

ソープ法における液相での結晶成長の過程の反応速度を望ましく制御する目的で、半導体構成元素に適切な配位力のある配位性有機化合物が液相成分（溶媒と配位子を兼ねる）として選択される。かかる配位性有機化合物の例としては、前記のトリアルキルホスフィン類、前記のトリアルキルホスフィンオキシド類、ドデシルアミン、テトラデシルアミン、ヘキサデシルアミン、オクタデシルアミン等の ω -アミノアルカン類、前記のジアルキルスルホキシド類等が挙げられる。これらのうち、前記のTPO等のトリアルキルホスフィンオキシド類やヘキサデシルアミン等の ω -アミノアルカン類等が好適である。

(c) 前記のホットソープ法と類似の半導体結晶成長を伴う溶液反応であるが、酸塩基反応を駆動力として比較的低い温度で行う方法が古くから知られている（例えばP. A. Jackson: *J. Cryst. Growth*, 3-4巻, 395頁 (1968) 等）。かかる方法は、ゾルーゲル法と呼ばれて分類されることもある。

【0046】前記3つの液相製造方法に使用可能な半導体原料物質としては、周期表第2~15族から選ばれる陽性元素を含有する物質と、周期表第15~17族から選ばれる陰性元素を含有する物質が挙げられる。例えば前記のホットソープ法では、ジメチルカドミウムやジエチル亜鉛等の有機金属類と、セレン単体をトリオクチルホスフィンやトリブチルホスフィン等の3級ホスフィン類に溶解させたものやビス（トリメチルシリル）スルフィド等のカルコゲニド元素化合物とをTPO中で反応させる方法が好適に用いられる。また、前記(c)の溶液反応で例えば酸化亜鉛を製造する場合に、L. Spahelら: *J. Am. Chem. Soc.*, 113巻, 2826頁 (1991) に記載の酢酸亜鉛と水酸化リチウムとをエタノール中で反応させる方法が好適に用いられる。半導体原料物質が複数種ある場合、これらをあらかじめ混合しておいても良く、あるいはこれらをそれぞれ単独で反応液相に注入しても良い。これら原料は、適当な希釈溶媒を用いて溶液にして使用しても構わない。

【0047】半導体原料化合物となる陽性元素含有化合物の例としては、ジエチルマグネシウムやジ-n-ブチルマグネシウム等の周期表第2族元素のジアルキル化合物、塩化メチルマグネシウム、臭化メチルマグネシウム、ヨウ化メチルマグネシウム、塩化エチルマグネシウム等の周期表第2族元素のアルキルハロゲン化物、ヨウ化マグネシウム等の周期表第2族元素のジハロゲン化物、四塩化チタン(IV)、四臭化チタン(IV)、四ヨウ化チタン(IV)等の周期表第4族元素のハロゲン化物、二塩化バナジウム(II)、四塩化バナジウム(IV)、二臭化バナジウム(II)、四臭化バナジウム(IV)、二ヨウ化バナジウム(II)、四ヨウ化バナジウム(IV)、五塩化タンタル(V)、五臭化タンタル(V)、五ヨウ化

タンタル(V)等の周期表第5族元素のハロゲン化物、三臭化クロム(III)、三ヨウ化クロム(III)、四塩化モリブデン(IV)、四臭化モリブデン(IV)、四ヨウ化モリブデン(IV)、四塩化タングステン(IV)、四臭化タングステン(IV)等の周期表第6族元素のハロゲン化物、二塩化マンガン(II)、二臭化マンガン(II)、二ヨウ化マンガン(II)等の周期表第7族元素のハロゲン化物、二塩化鉄(II)、三塩化鉄(III)、二臭化鉄(II)、三臭化鉄(III)、二ヨウ化鉄(II)、三ヨウ化鉄(III)等の周期表第8族元素のハロゲン化物、二塩化コバルト(II)、二臭化コバルト(II)、二ヨウ化コバルト(II)等の周期表第9族元素のハロゲン化物、二塩化ニッケル(II)、二臭化ニッケル(II)、二ヨウ化ニッケル(II)等の周期表第10族元素のハロゲン化物、ヨウ化銅(I)等の周期表第11族元素のハロゲン化物、ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛、ジ-n-プロピル亜鉛、ジイソプロピル亜鉛、ジ-n-ブチル亜鉛、ジイソブチル亜鉛、ジ-n-ヘキシル亜鉛、ジシクロヘキシル亜鉛、ジメチルカドミウム、ジエチルカドミウム、ジメチル水銀(II)、ジエチル水銀(II)、ジベンジル水銀(II)等の周期表第12族元素のジアルキル化物、塩化メチル亜鉛、臭化メチル亜鉛、ヨウ化メチル亜鉛、ヨウ化エチル亜鉛、塩化メチルカドミウム、塩化メチル水銀(II)等の周期表第12族元素のアルキルハロゲン化物、二塩化亜鉛、二臭化亜鉛、二ヨウ化亜鉛、二塩化カドミウム、二臭化カドミウム、二ヨウ化カドミウム、二塩化水銀(II)、塩化ヨウ化亜鉛、塩化ヨウ化カドミウム、塩化ヨウ化水銀(II)、臭化ヨウ化亜鉛、臭化ヨウ化カドミウム、臭化ヨウ化水銀(II)等の周期表第12族元素のジハロゲン化物、トリメチルホウ素、トリ-n-プロピルホウ素、トリイソプロピルホウ素、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ-n-ブチルアルミニウム、トリ-n-ヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリ-n-ブチルガリウム(III)、トリメチルインジウム(III)、トリエチルインジウム(III)、トリ-n-ブチルインジウム(III)等の周期表第13族元素のトリアルキル化物、塩化ジメチルアルミニウム、塩化ジエチルアルミニウム、塩化ジ-n-ブチルアルミニウム、臭化ジエチルアルミニウム、ヨウ化ジエチルアルミニウム、塩化ジ-n-ブチルガリウム(III)、塩化ジ-n-ブチルインジウム(III)等の周期表第13族元素のジアルキルモノハロゲン化物、二塩化メチルアルミニウム、二塩化エチルアルミニウム、二臭化エチルアルミニウム、二ヨウ化エチルアルミニウム、二塩化n-ブチルアルミニウム、二塩化n-ブチルガリウム(III)、二塩化n-ブチルインジウム(III)等の周期表第13族元素のモノアルキルジハロゲン化物、三塩化ホウ素、三臭化ホウ素、三ヨウ化ホウ素、三塩化アルミニウム、三臭化アルミニウム、三ヨウ化アルミニウム、三塩化ガリウム(III)、三臭化ガ

リウム(III)、三ヨウ化ガリウム(III)、三塩化インジウム(III)、三臭化インジウム(III)、三ヨウ化インジウム(III)、二塩化臭化ガリウム(III)、二塩化ヨウ化ガリウム(III)、塩化二ヨウ化ガリウム(III)、二塩化ヨウ化インジウム(III)等の周期表第13族元素のトリハロゲン化物、四塩化ゲルマニウム(IV)、四臭化ゲルマニウム(IV)、四ヨウ化ゲルマニウム(IV)、二塩化錫(II)、四塩化錫(IV)、二臭化錫(II)、四臭化錫(IV)、二ヨウ化錫(II)、四臭化錫(IV)、二塩化二ヨウ化錫(IV)、四ヨウ化錫(IV)、二塩化鉛(II)、二臭化鉛(II)、二ヨウ化鉛(II)等の周期表第14族元素のハロゲン化物、トリメチルアンチモン(III)、トリエチルアンチモン(III)、トリ-n-ブチルアンチモン(III)、トリメチルビスマス(III)、トリエチルビスマス(III)、トリ-n-ブチルビスマス(III)等の周期表第15族元素のトリアルキル化物、二塩化メチルアンチモン(III)、二臭化メチルアンチモン(III)、二ヨウ化メチルアンチモン(III)、二ヨウ化エチルアンチモン(III)、二塩化メチルビスマス(III)、二ヨウ化エチルビスマス(III)等の周期表第15族元素のモノアルキルジハロゲン化物、三塩化砒素(III)、三臭化砒素(III)、三ヨウ化砒素(III)、三塩化アンチモン(III)、三臭化アンチモン(III)、三ヨウ化アンチモン(III)、三塩化ビスマス(III)、三臭化ビスマス(III)、三ヨウ化ビスマス(III)等の周期表第15族元素のトリハロゲン化物等が挙げられる。

【0048】なお、四塩化ゲルマニウム(IV)、四臭化ゲルマニウム(IV)、四ヨウ化ゲルマニウム(IV)、二塩化錫(II)、四塩化錫(IV)、二臭化錫(II)、四臭化錫(IV)、二ヨウ化錫(II)、四臭化錫(IV)、二塩化二ヨウ化錫(IV)、四ヨウ化錫(IV)、二塩化鉛(II)、二臭化鉛(II)、二ヨウ化鉛(II)等の周期表第14族元素のハロゲン化物は、単独でゲルマニウムや錫等の周期表第14族元素の単体半導体の超微粒子の原料として使用される場合がある。

【0049】半導体原料化合物となる陰性元素含有化合物の例としては、窒素、リン、砒素、アンチモン、ビスマス、酸素、硫黄、セレン、テルル、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等の周期表第15～17族元素の単体、アンモニア、ホスフィン(PH_3)、アルシン(AsH_3)、スチビン(SbH_3)等の周期表第15族元素の水素化物、トリス(トリメチルシリル)アミン、トリス(トリメチルシリル)ホスフィン、トリス(トリメチルシリル)アルシン等の周期表第15族元素のシリル化物、硫化水素、セレン化水素、テルル化水素等の周期表第16族元素の水素化物、ビス(トリメチルシリル)スルフィド、ビス(トリメチルシリル)セレニド等の周期表第16族元素のシリル化物、硫化ナトリウム、セレン化ナトリウム等の周期表第16族元素のアルカリ金属塩、トリ

ブチルホスフィンスルフィド、トリヘキシルホスフィンスルフィド、トリオクチルホスフィンスルフィド、トリブチルホスフィンセレニド、トリヘキシルホスフィンセレニド、トリオクチルホスフィンセレニド等のトリアルキルホスフィンカルコゲニド類、フッ化水素、塩化水素、臭化水素、ヨウ化水素等の周期表第17族元素の水素化物、トリメチルシリルクロリド、トリメチルシリルブロミド、トリメチルシリルヨージド等の周期表第17族元素のシリル化物が挙げられる。これらのうち、反応性や化合物の安定性・操作性の点で、リン、砒素、アンチモン、ビスマス、硫黄、セレン、テルル、ヨウ素等の周期表第15～17族元素の単体、トリス（トリメチルシリル）ホスフィン、トリス（トリメチルシリル）アルシン等の周期表第15族元素のシリル化物、硫化水素、セレン化水素、テルル化水素等の周期表第16族元素の水素化物、ビス（トリメチルシリル）スルフィド、ビス（トリメチルシリル）セレニド等の周期表第16族元素のシリル化物、硫化ナトリウム、セレン化ナトリウム等の周期表第16族元素のアルカリ金属塩、トリブチルホスフィンスルフィド、トリヘキシルホスフィンスルフィド、トリオクチルホスフィンスルフィド、トリブチルホスフィンセレニド、トリヘキシルホスフィンセレニド、トリオクチルホスフィンセレニド等のトリアルキルホスフィンカルコゲニド類、トリメチルシリルクロリド、トリメチルシリルブロミド、トリメチルシリルヨージド等の周期表第17族元素のシリル化物等が好適に用いられ、中でもリン、砒素、アンチモン、硫黄、セレン等の周期表第15及び16族元素の単体、トリス（トリメチルシリル）ホスフィン、トリス（トリメチルシリル）アルシン等の周期表第15族元素のシリル化物、ビス（トリメチルシリル）スルフィド、ビス（トリメチルシリル）セレニド等の周期表第16族元素のシリル化物、硫化ナトリウム、セレン化ナトリウム等の周期表第16族元素のアルカリ金属塩、トリブチルホスフィンスルフィド、トリオクチルホスフィンスルフィド、トリブチルホスフィンセレニド、トリオクチルホスフィンセレニド等のトリアルキルホスフィンカルコゲニド類等が特に好適に用いられる。

【0050】特に好ましい液相製造方法であるホットソープ法における前記原料化合物の反応液相への供給速度には制限はないが、生成する半導体結晶超微粒子の粒径分布を狭くする場合には0.1～60秒程度の短時間に所定量を注入することが好適な場合がある。また、原料溶液の注入後の適切な結晶成長反応時間（流通法の場合には滞留時間）は、半導体種や所望の粒径あるいは反応温度により変動するが、代表的な条件としては200～350℃程度の反応温度で1分～10時間程度である。

【0051】かかるホットソープ法では半導体結晶の成長反応終了後、通常単離精製を行う。この方法としては、液相成分の濃縮、あるいは沈殿法が好適である。沈

殿法の好ましい代表的な手順は以下の通りである。即ち、反応液の固化温度に至らない程度に冷却後トルエンやヘキサン等を添加して室温での固化性を抑制し、次いで半導体超微粒子の貧溶媒、例えばメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール等の低級アルコール類、あるいは水と混合して半導体超微粒子を析出せしめ、これを遠心分離やデカンテーション等の物理的な手段で分離する手順である。こうして得られる析出物をトルエンやヘキサン等に再度溶解し析出・分離の手順を繰り返すことで更に精製度を上げることが可能である。沈殿溶媒は混合溶媒としても構わない。

【0052】〔超分岐分子の半導体結晶超微粒子表面への結合〕前記に例示したような任意の製造方法で得られる半導体結晶超微粒子に、前記の超分岐分子を導入する好適な方法の例示を以下に説明する。

（A）配位子交換反応による方法

アミノ基、ホスフィンオキシド基、ホスフィン基等の比較的配位力の弱い配位子（以下「弱配位子」と呼ぶ）を結合した半導体結晶超微粒子は、所望の超分岐分子を該弱配位子に対して過剰モル数を半導体超微粒子を含む液相中で接触させることにより該弱配位子を所望の超分岐分子により置換することが可能である場合がある。特に、所望の超分岐分子がメルカプト基のように強力な配位力を有する官能基を有する場合には、かかる配位子交換反応が極めて良好に進行する。

【0053】また、ピリジン等の弱配位性化合物を大過剰量（通常溶媒として用いる）に含む液相に分散する第一工程、次いで、所望の超分岐分子（好ましくはメルカプト基等の強配位性フォーカルポイント官能基を有する超分岐分子）を加える第二工程からなる2段階工程による配位子交換が好ましい場合もある。前記の配位子交換反応は、通常-10～200℃程度の温度範囲で行われ、有機物の熱劣化や交換反応の未完結を避けるため好ましくはこの温度範囲を0～170℃程度、更に好ましくは10～140℃程度、最も好ましくは20～120℃程度とする。また、各工程の反応時間は原料や温度にもよるが、該第一及び第二工程ともに、通常1分～100時間、好ましくは5分～70時間、更に好ましくは10分～50時間、最も好ましくは10分～30時間程度である。

【0054】かかる配位子交換反応は、酸化等の副反応を避けるため、窒素やアルゴン等の不活性気体雰囲気において行うのが望ましい。また、かかる配位子交換反応だけでなく超微粒子製造の後処理工程は、遮光条件での製造が好ましい場合もある。かかる配位子交換反応の後、製品を単離するには、濾過、沈殿と遠心分離の併用、蒸留、昇華等の任意の方法を使用して構わないが、特に有効なのは、半導体結晶の比重が通常の有機化合物より大きいことを利用した沈殿と遠心分離の併用であ

る。遠心分離は、配位子交換反応の後の溶液を超分岐分子を配位子とした本発明の半導体結晶超微粒子の貧溶媒中に投入し、生成する沈殿を含む懸濁液を遠心分離して行われる。得られた沈殿は、デカンテーション等により上澄み液と分離し、必要に応じ溶媒洗浄や再溶解と再沈殿／遠心分離を繰り返して精製度を向上させる。遠心分離の回転数は、通常毎分100～8000回転程度、好ましくは毎分300～6000回転程度、更に好ましくは毎分500～4000回転程度、最も好ましくは毎分700～3000回転程度とし、温度は通常10～100℃程度、好ましくは0～80℃程度、更に好ましくは10～70℃程度、最も好ましくは20～60℃程度の範囲で行う。また、かかる精製工程も、酸化等の副反応を避けるため、窒素やアルゴン等の不活性気体雰囲気において行うのが望ましい場合もある。

(B) 超分岐分子を表面官能基の化学反応により結合する方法

半導体結晶超微粒子の表面に存在する官能基（以下「表面反応点」と呼ぶ）の化学反応を利用する方法である。ここでいう化学反応とは該表面官能基と超分岐分子との共有結合を生成する反応であり、前記配位子交換反応とは異なる。かかる方法は、大別して2つの方法に分類され、第1は該表面反応点に既に完成した超分岐分子を反応させて結合する方法、第2は該表面反応点から超分岐分子骨格の合成を行う方法である。

【0055】前記第1の方法として、例えば、前記ポリベンジルエーテルデンドロンはフェノール性水酸基と該デンドロンのフォーカルポイントに存在するベンジルプロミド構造との縮合反応によりその骨格の世代数を増加させることが可能であるので、半導体結晶表面に配位子しかつフェノール性水酸基を有する分子（例えば4-メルカプトフェノール、3, 5-ジヒドロキシベンゼンチオール等）をまず半導体結晶表面に結合し、次いで該ベンジルプロミド構造との縮合反応を炭酸カリウム／18-クラウン-6エーテル系等の適当な塩基存在下で行わせることで、新たなベンジルエーテル結合により該デンドロンを半導体結晶表面に結合することが可能である。

【0056】前記第2の方法として、例えば、前記PAMAMデンドリマーやポリプロピレンイミンデンドリマーはアクリロニトリルへのアミノ基のマイケル付加反応によりいわゆるDivergent法（フォーカルポイントから外側に向かって超分岐構造を拡張合成してゆく合成戦略）により合成されるので、半導体結晶表面に配位子しかつアミノ基を有する分子（例えば4-アミノベンゼンチオール等）をまず半導体結晶表面に結合し、次いで該アミノ基にアクリロニトリルを作用させることで、該デンドロン骨格を半導体結晶表面において構築することが可能である。

【0057】かかる半導体結晶表面における化学反応の進行は、例えば、NMRやIRによるデンドロン構造の

存在、熱重量分析によるデンドロンの結合により増大する有機成分の検出等により確認可能である。

(C) 半導体結晶生成反応液相への添加
ホットソープ法、逆ミセル法、ゾルーゲル法等の前記液相法による半導体結晶生成反応液相に配位性の超分岐分子を添加する方法である。かかる方法に好適な超分岐分子は、前記ホットソープ法の場合には前記のホスフィンデンドロンやホスフィンオキシドデンドロン等のホスフィン基やホスフィンオキシド基を有するものであり、特に後者が最適である。前記逆ミセル法やゾルーゲル法の場合には、メルカプト基を有するデンドロンも好適に使用される。かかる配位性の超分岐分子の添加は、好ましくは該半導体結晶生成反応の後期に行われる。この理由は、所望の大きさの半導体結晶超微粒子を生成せしめた後で、その表面に配位性の超分岐分子を配位させるためである。かかる超分岐分子の添加の時期は所望の半導体結晶粒径により任意に選ばれるが、通常、該粒径が1～10nm、好ましくは2～8nm、更に好ましくは2.5～7nm程度に成長した時点である。また、該超分岐分子の好ましくない熱分解を抑制しかつ十分な配位反応性を確保するために、添加時の反応温度は、通常20～300℃、好ましくは40～250℃、更に好ましくは60～200℃、最も好ましくは80～150℃程度の範囲とする。かかる方法においても、前記(A)での説明同様の後処理、即ち製品を単離する工程を通常行う。ここでも、沈殿と遠心分離の併用が特に好適である。

【0058】〔超微粒子を含有する薄膜状成形体〕本発明の半導体結晶超微粒子が有する任意の有用な性質を利用する目的で、薄膜状成形体とすることが非常に有用である。かかる有用な性質としては、紫外・可視・近赤外・赤外領域等での吸光及び／又は発光、これら種々の波長領域の光のみならずエックス線やガンマ線等を含む電磁波一般を吸収、散乱、回折、干渉する性質、あるいは電子線や中性子線等の素粒子線を吸収、散乱、回折、干渉する性質等が例示される。

【0059】かような薄膜状成形体を得る方法に特に制限はないが、例えば本発明の半導体結晶超微粒子を含有する液体を基材上に塗布及び乾燥するような汎用的な方法（必要に応じ加熱・変形等任意の工程を付加する）により好適に製造できる。かかる液体は、目視で均一な溶液あるいは乳化液や懸濁液でも構わない。かかる液体の調製に使用される溶剤は、使用する超微粒子に対する必要な親和性を有する限りにおいて特に制限はない。

【0060】また本発明の半導体結晶超微粒子を含有する液体の濃度は特に限定されるものではなく、塗布方法や目的とする膜厚等により異なるが、通常0.01～1000mg/mL、好ましくは0.1～100mg/mL程度である。用いられる基材には特に制限はないが、例えば、金属、金属酸化物、セラミックス、化合物半導体などの無機物質、及び各種ポリマーや紙などの有機

物質、あるいは水、アルコール類、水銀等の液体表面を使用することができる。中でも、金属、金属酸化物、セラミックス、化合物半導体などの無機物質、あるいはポリマー等を用いるのが得られる薄膜の安定性の点で好ましい。

【0061】基材への塗布方法としては、スピンコーティング法、ディップコーティング法、ウェットティングフィルム法、スプレーコーティング法等の一般的な方法を用いることができる。かかる薄膜状成形体は、ポリスチレン等のスチレン系樹脂、ポリメチルメタクリレート等のアクリル系樹脂、あるいは芳香族ポリカーボネート樹脂等の透明樹脂マトリクス、あるいはテトラエトキシシラン等の金属アルコキシド類の加水分解縮合（いわゆるゾルゲル法）により合成されるシリカ等のガラスマトリクス等の透明マトリクス材料中に本発明の半導体結晶超微粒子を分散して得られる組成物を製膜して製造されても構わない。この場合、透明樹脂等のマトリクス物質を、前記の本発明の半導体結晶超微粒子を含有する液体にあらかじめ溶解しておき次いでこれを基材上に塗布及び乾燥して製膜しても構わず、あるいは本発明の半導体結晶超微粒子をテトラエトキシシラン等の金属アルコキシド類を含む溶液にあらかじめ溶解あるいは分散しておき次いでゾルゲル法反応を進行させてガラスマトリクス組成物として製膜しても構わない。

【0062】上述したような方法の他、使用される超微粒子自身あるいはこれを透明樹脂マトリクス等に分散した組成物が熱可塑性を有する場合には、Ｔダイ成形法、ブロー成型法、インフレーション成型法等の汎用的な加熱溶融押し出し製膜法の適用も可能である。このようにして得られる膜の膜厚、大きさ、形状、面の性質（例えば平面、球面、曲面、凹面、凸面、多孔質の面、平滑性、あるいは厚さの分布等の属性）には特に制限はないが、例えば膜厚は、通常、１～１００，０００nm、好ましくは１～１０，０００nm、より好ましくは１～１，０００nm程度である。

【0063】前記のようにして得られる本発明の超微粒子を含有する薄膜状成形体に、任意の添加剤、例えば酸化防止剤、熱安定剤、あるいは光安定剤等の安定剤類、ガラス繊維、ガラスビーズ、マイカ、タルク、カオリン、粘土鉱物、炭素繊維、カーボンブラック、黒鉛、金属繊維、金属粉等のフィラー類、帯電防止剤、離型剤、可塑剤、紫外線吸収剤等の添加剤類、顔料や染料等の着色剤類、ゴムやエラストマー等の耐衝撃性付与剤、熱可塑性樹脂等、必要に応じて任意の添加物を混合することも可能である。

【0064】

【実施例】以下に実施例により本発明の具体的態様を更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、これらの実施例によって限定されるものではない。なお、原料試薬は、特に記載がない限り、Aldric

社製のものを精製を加えず使用した。但し、一部の溶剤は以下のように精製した。

【0065】トルエン・・・濃硫酸、水、飽和重曹水、更に水の順序で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥次いで濾紙で濾過し、五酸化ニリン（ P_2O_5 ）から蒸留した。

メタノール・・・硫酸カルシウムと水素化カルシウムで乾燥した後更に水素化ナトリウムを加えて直接蒸留した。

n-ブタノール・・・硫酸カルシウムと酸化カルシウムで乾燥した後、直接蒸留した。

【0066】〔測定装置と条件等〕

（１）核磁気共鳴スペクトル（NMR）：日本電子社製JNM-EX270型FT-NMR（ 1H ：270MHz， ^{13}C ：67.8MHz）。溶媒は特に断らない限り重水素化クロロホルムを使用。23℃にて測定。

（２）赤外吸収スペクトル（FT-IR）：日本分光工業社製FT/IR-8000型FT-IR。23℃にて測定。

（３）質量分析（MALDI-TOF-MS）：島津製作所製KOMPACTMALDI III型レーザーイオン化TOF-MS。

（４）X線回折スペクトル（XRD）：リガク（株）製RINT1500（X線源：銅K α 線、波長1.5418Å）。

（５）透過型電子顕微鏡（TEM）：日立製作所（株）製H-9000UHR型透過電子顕微鏡（加速電圧300kV、観察時の真空度約 7.6×10^{-9} Torr）。

（６）光励起発光スペクトル（PL）：日立製作所（株）製F-2500型分光蛍光光度計にて、スキャンスピード60nm/分、励起側スリット5nm、蛍光側スリット5nm、フォトマル電圧400Vの条件で、光路長1cmの石英製セルを用いて測定した。

【0067】〔デンドリティックベンジルプロミドの調製〕前出のC. J. Hawkerら：J. Am. Chem. Soc.，112巻，7638頁（1990）に報告されている方法により3，5-ジオキシベンジル残基を繰り返し単位とするポリベンジルーエテル構造を有するデンドリティックベンジルプロミドを合成可能である。本発明においては、第1世代のデンドリティックベンジルプロミドである3，5-ビス（ベンジルオキシ）ベンジルプロミド（以下〔G-1〕-Brと略記）、及び第2世代のデンドリティックベンジルプロミドである3，5-ビス〔3，5-ビス（ベンジルオキシ）ベンジルオキシ〕ベンジルプロミド（以下〔G-2〕-Brと略記）は、いずれも東京化成（株）から供給されるものを使用した。第3世代のデンドリティックベンジルプロミドである3，5-ビス〔3，5-ビス〔3，5-ビス（ベンジルオキシ）ベンジルオキシ〕ベンジルオキシ〕ベンジルプロミド（以下〔G-3〕-Brと略記）は以

下のように合成した。即ち、前記[G-2]-Br

(2.05当量)、3,5-ジヒドロキシベンジルアルコール(1.0当量)、および18-クラウン-6エーテル(0.2当量)を乾燥アセトンに溶解し、新たに粉碎した無水炭酸カリウム(2.5当量)を加えて乾燥窒素雰囲気において加熱するエーテル化反応により、第3世代のデンドリティックベンジルアルコールである3,5-ビス[3,5-ビス[3,5-ビス(ベンジルオキシ)ベンジルオキシ]ベンジルオキシ]ベンジルアルコール(以下[G-3]-OHと略記)を得た。メタノール/酢酸エチル系からの再結晶で精製した[G-3]-OHは、次いで四臭化炭素(1.25当量)とともに最小量の乾燥テトラヒドロフランに溶解し、氷冷しながらトリフェニルホスフィン(1.25当量)を加える臭素化反応により[G-3]-Brに変換し、メタノール/酢酸エチル系より再結晶して精製した。この構造は、 ^1H 及び ^{13}C -NMRスペクトル及びFT-IRスペクトルが、前記のC. J. Hawkerら著の文献の報告と一致したことから確認した。

【0068】[4-ビニルフェニル基末端デンドリティックベンジルブロミドの合成]ベンジルブロミド(1.0当量)、3,5-ジヒドロキシベンジルアルコール(1.0当量)、および18-クラウン-6エーテル(0.2当量)を乾燥アセトンに溶解し、新たに粉碎した無水炭酸カリウム(2.5当量)を加えて乾燥窒素雰囲気において攪拌しながら60℃で加熱した。Merck社より市販の薄層シリカゲルクロマトグラフィ(TLC)により反応を追跡し、ベンジルブロミドの消失を確認した後、4-ビニルベンジルクロリド(1.0当量)、テトラエチルアンモニウムブロミド(1.0当量)、及び重合禁止剤として触媒量の2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールを加えて同条件で反応を継続した。TLCで4-ビニルベンジルクロリドの消失を確認したので反応液を濃縮し、水と塩化メチレンとの2相間で分液し、得られた有機相を水洗、乾燥(無水硫酸ナトリウム)、濾過、次いで濃縮し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィで精製した。こうして得た第1世代のデンドリティックベンジルアルコールを、前記のデンドリティックベンジルブロミドの合成例同様に、乾燥テトラヒドロフラン中で四臭化炭素(1.25当量)とトリフェニルホスフィン(1.25当量)による臭素化反応により、相当する第1世代のデンドリティックベンジルブロミドに変換した。反応液は大量の氷水に投入後、塩化メチレンで抽出し、有機相を水洗、乾燥(無水硫酸ナトリウム)、濾過、次いで濃縮し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィ及び再結晶により精製した。こうした2種の反応の繰り返しにより、末端に4-ビニルフェニル基を有するポリベンジルエーテルデンドロンの世代数を増加させることが可能である。

【0069】この生成物の ^1H -NMRスペクトルを測定したところ、ビニル基(3プロトン)、4-ビニル基を結合した末端フェニル基(4プロトン)、フェニル基(5プロトン)、フォーカルポイントのベンゼン環(3プロトン)、及びベンジル位に帰属される各プロトン(合計6プロトン)が合理的な積分値で観測され、しかもフォーカルポイントのベンジル位プロトンの化学シフトが約4.3 ppmと典型的なベンジルブロミド構造の値を与えたことから、目的とする片末端が4-ビニルフェニル基である第1世代のデンドリティックベンジルブロミド(以下V-[G-1]-Brと略記)の生成を確認した。

【0070】[チオールデンドロンの合成]前記で合成したデンドリティックベンジルブロミドを用いて、前出のZ. Boら: Chem. Lett., 1197頁(1998)に記載の方法に準じて、第1世代と第2世代の3,5-ジオキシベンジル残基を繰り返し単位とするポリベンジルエーテル構造を有するチオールデンドロンを合成した。

【0071】<合成例1>前記の第1世代デンドリティックベンジルブロミドである[G-1]-Brに対して過剰当量のチオ尿素を、窒素雰囲気下加熱還流エタノール/テトラヒドロフラン(1:2)混合溶媒中で4時間作用させ、次いで添加したチオ尿素に対して小過剰当量の水酸化カリウムを含む水溶液を加えさらに4時間加熱還流した。反応液は濃縮して有機溶剤を留去し、得られたアルカリ性水溶液を氷冷した希塩酸(使用した水酸化カリウムに対して過剰当量の塩化水素を含む)中に攪拌しながら滴下した。析出物を塩化メチレンで抽出して得た有機相を水洗後、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、濾過・濃縮して得た残渣をn-ヘキサン/塩化メチレン/ジエチルエーテル混合溶媒を展開溶媒とする乾燥窒素圧によるシリカゲルフラッシュカラムクロマトグラフィにより精製して、前記一般式(1)においてLがメルカプト基(-SH)に相当する第1世代のチオールデンドロン(以下[G-1]-SHと略記)を得た。この構造は、 ^1H 及び ^{13}C -NMRスペクトルにおいて末端フェニル基、フォーカルポイントのベンゼン環、2種のベンジル位にそれぞれ帰属されるプロトンあるいは炭素のシグナルが観測されたこと、及びFT-IRスペクトルにおいて2570 cm^{-1} 付近にメルカプト基に帰属される吸収帯が観測されたこと、更にMALDI-TOF-MSスペクトルにおいて目的構造を与えるピークを観測したことから確認した。この合成品は酸化されやすいので、次の使用の直前まで乾燥窒素雰囲気の遮光条件で冷蔵保存した。

【0072】<合成例2>合成例1における[G-1]-Brの代わりに、前記の第2世代デンドリティックベンジルブロミドである[G-2]-Brを用いて同様の合成操作を行って、前出のZ. Boら著の文献に合成例

のある第2世代のチオールデンドロンを合成した（以下[G-2]-SHと略記）。この化合物は、前記一般式(2)においてLがメルカプト基(-SH)に相当する化合物であり、合成例1同様の各種スペクトル測定値が前出のZ. Boら著の文献と一致したことからその構造を確認した。この合成品は酸化されやすいので、次の使用の直前まで乾燥窒素雰囲気下の遮光条件で冷蔵保存した。

【0073】<合成例3>合成例1における[G-1]-Brの代わりに、前記の片末端が4-ビニルフェニル基である第1世代のデンドリティックベンジルブロミドV-[G-1]-Brを用いて同様の合成操作を行って、相当する片末端が4-ビニルフェニル基である第1世代のチオールデンドロンを合成した（以下V-[G-1]-SHと略記）。この構造は、¹H-NMRスペクトルにおいてビニル基、4-ビニル基を結合したフェニル基、フェニル基、フォーカルポイントのベンゼン環、ベンジル位にそれぞれ帰属されるプロトンのシグナルが観測されたこと、及びFT-IRスペクトルにおいて2570 cm⁻¹付近にメルカプト基に帰属される吸収帯が観測されたこと、更にMALDI-TOF-MSスペクトルにおいて目的構造が与えるピークを観測したことから確認した。この合成品は酸化されやすいので、次の使用の直前まで乾燥窒素雰囲気下の遮光条件で冷蔵保存した。

【0074】[半導体結晶超微粒子の合成]

<合成例4：ZnSe結晶超微粒子の合成>空冷式のリービッヒ還流管と反応温度調節のための熱電対を装着した褐色ガラス製3口フラスコにヘキサデシルアミン(8.6g)を入れ、真空中下125℃に加熱しながらマグネティックスターラーで3時間攪拌して予備乾燥した。この間数回、乾燥アルゴンガスで内部を置換した。別途、乾燥窒素雰囲気下のグローブボックス内で、ジエチル亜鉛の1規定濃度n-ヘキサン溶液(0.91mL)、セレンのトリオクチルホスフィン(TOPと略)溶液(6.16重量%、1.463g)、及び追加のTOP(4mL)を、アルミニウム箔ですき間なく包んで遮光したガラス容器中で混合し原料溶液とした。還流管やジョイント部分はアルミニウム箔ですき間なく包んで遮光し、アルゴンガス雰囲気下で大気圧に保ちながら320℃に昇温した。攪拌を継続しながら前記の原料溶液を注射器で一気に注入し、この時点を反応時間の開始とした。この時、n-ヘキサンや原料からの分解生成物等の低沸点有機物が一気に気化して還流管を通過するので注意を要する。その後直ちに温度を290℃に設定した。反応開始後166分の時点で、あらかじめ別途125℃真空中下で加熱攪拌して乾燥しておいたトリオクチルホスフィンオキシド(TOPOと略、5mL)を注射器で加えて直ちに熱源を除去して空冷した。ここにトルエン(5mL)を注射器で加えて希釈し室温まで放冷し

た。この溶液を、メタノールとn-ブタノールの同容量混合溶媒(40mL)中に乾燥窒素雰囲気下で攪拌しながら滴下し、不溶物を遠心分離(4000回転/分、3分間)した。デカンテーションにより上澄み液を除去して得た沈殿物は、前記の混合溶媒で洗浄し、再度デカンテーションにより上澄み液を除去して沈殿した超微粒子を得た。こうして得た超微粒子を乾燥固化させた粉末について、前記XRD測定を行ったところ、ZnSe結晶の220面と311面に帰属される回折ピークを観測したことからZnSeナノ結晶の生成を確認した。また、このZnSe超微粒子の前記TEM観察により平均粒子径5nmの超微粒子であることがわかった。

【0075】<合成例5：CdS結晶超微粒子の合成>合成例4の反応装置を使用し、褐色ガラス製3口フラスコにトリオクチルホスフィンオキシド(TOPOと略、4.0g)を入れ、内部を乾燥アルゴン雰囲気下に置換した。その後、反応温度を300℃に設定しマグネティックスターラーで攪拌を開始した。反応系は、合成例4同様にアルミニウム箔で包んで遮光した。液相のTOPOが300℃に安定したところで、別途乾燥窒素雰囲気下のグローブボックス内で調製した原料溶液であるジメチルカドミウムの10%濃度n-ヘキサン溶液(0.60g)とビス(トリメチルシリル)スルフィド(0.030g)をトリブチルホスフィン(以下TBPと略、2.75g)に溶解したものを注射器で一気に注入した。この時点を反応時間の開始とした。この時、n-ヘキサンや原料からの分解生成物等の低沸点有機物が一気に気化して還流管を通過するので注意を要する。反応開始後1時間で熱源を除去して空冷し、60℃程度まで冷却されたところでメタノール(0.5mL)を加えて室温まで放冷した。この溶液を、メタノール(15mL)中に乾燥窒素雰囲気下で攪拌しながら投入し、5分間攪拌を継続した。不溶物を遠心分離(4000回転/分、3分間)し、デカンテーションにより上澄み液を除去して得た沈殿物を、トルエン(1.5mL)に再溶解した。この溶液をメタノール(10mL)中に前記同様に滴下して沈殿を生じさせ、遠心分離、次いでデカンテーション操作を行って沈殿物を得た。こうして得た超微粒子を乾燥固化させた粉末のXRD測定により、CdS結晶の002面に帰属される回折ピークを観測したことからCdSナノ結晶の生成を確認した。このCdS超微粒子をTEM観察したところ、平均粒子径6nmの超微粒子であった。

【0076】<合成例6：CdSe結晶超微粒子の合成>合成例5においてTOPO(4.0g)を入れた最初のフラスコ内温を350℃に設定し温度を安定させた。別途乾燥窒素雰囲気下のグローブボックス内において、セレン(単体：0.10g)をTBP(4.38g)に溶解した溶液にジメチルカドミウムの10%濃度n-ヘキサン溶液(2.18g)を加えた原料溶液を調製した。

原料溶液注入直前に反応温度を300℃に設定し、原料溶液の一部(2mL)を前記のフラスコ内に注射器で一気に注入し、この時点を反応時間の開始とした。この時、*n*-ヘキサンや原料からの分解生成物等の低沸点有機物が一気に気化して還流管を通過するので注意を要する。反応開始後30分で熱源を除去して、以下合成例5同様の後処理操作を行った。こうして得た超微粒子を乾燥固化させた粉末のXRD測定により、CdSe結晶の002面及び110面に帰属される回折ピークを観測したことからCdSeナノ結晶の生成を確認した。このCdSe超微粒子のTEM観察から平均粒子径4nmの超微粒子であることがわかった。

【0077】<合成例7：ZnSシェルを有するCdSeナノ結晶を主体とする半導体超微粒子の合成>乾燥アルゴンガス雰囲気下の褐色ガラス製の3口フラスコ中にTOPO(15g)を入れ、減圧下130~150℃での熔融状態で約2時間撹拌した。この間、残留する空気や水分を置換する目的で、乾燥アルゴンガスにより大気圧に復圧する操作を数回行った。温度設定を100℃として約1時間後、合成例6で得たCdSeナノ結晶の固形粉体(0.094g)のTOP(1.5g)溶液を加えて、CdSeナノ結晶を含む透明溶液を得た。これを100℃の減圧下で更に約80分間撹拌後、温度を180℃に設定して乾燥アルゴンガスで大気圧に復圧した。別途、乾燥窒素雰囲気下のグローブボックス内で、ジエチル亜鉛の1N濃度*n*-ヘキサン溶液(1.34mL; 1.34ミリモル)とビス(トリメチルシリル)スルフィド(0.239g; 1.34ミリモル)とをTOP(9mL)に溶解した原料溶液Bを、セプタムで封をしアルミニウム箔ですき間なく包んで遮光したガラス瓶中に調製した。この原料溶液Bを、注射器により、前記の180℃のCdSeナノ結晶を含む透明溶液に20分間かけて滴下し、90℃に降温後約1時間撹拌を継続した。室温で約14時間静置した後、再び90℃で3時間加熱撹拌した。熱源を除去し、*n*-ブタノール(8mL)を反応液に加えて室温まで冷却して、透明な赤色溶液を得た。この赤色溶液には、原料のビス(トリメチルシリル)スルフィド等の硫黄化合物の臭気はなく、代わりにセレン特有のニラ様臭気があった。合成例6で得たCdSeナノ結晶の溶液にはこのようなセレン臭はなかったので、該CdSeナノ結晶表面での意図した硫化物生成反応の進行とともに、該ナノ結晶表面における硫黄原子によるセレン原子の置換反応等何らかの機構によるセレンの遊離があったものと推測され、前記文献記載同様にZnSシェルを有するCdSeナノ結晶を主体とする半導体超微粒子が生成したものと考えられた(以下これをCdSe/ZnS-TOPOと略記する)。この赤色溶液の一部(8mL)を、乾燥窒素気流下、室温でメタノール(16mL)中に滴下し20分間撹拌を継続する沈殿操作により赤色不溶物を得た。この赤色不溶物を合成例2

同様に遠心分離及びデカンテーションにより分離し、トルエン(14mL)に再溶解した。この再溶解トルエン溶液を用いて、再び同様の沈殿操作、遠心分離、及びデカンテーションの一連の精製操作を行って固体生成物を得た。この固体生成物は、1mLの精製メタノールと振り混ぜて洗浄後、デカンテーションで分離した。この固体生成物は透明赤色のトルエン溶液を与え、ここに468nm波長の励起光を照射するとオレンジ色の発光帯(ピーク波長597nm、半値幅41nm)を与えた。この発光は同程度の溶液濃度において、合成例6で得たCdSeナノ結晶の場合よりも明らかに発光強度が大きかったことから、ZnSシェルを有するCdSeナノ結晶に変換され、表面準位等を経由する非発光過程の寄与が抑制されたものと考えられた。

【0078】[合成したデンドロンによる配位子交換] 実施例1

合成例4で得たZnSe結晶超微粒子を乾燥窒素雰囲気下においてトルエンに溶解して100℃に加熱し、ここに合成例1で得た第1世代のチオールデンドロン[G-1]-SHを過剰量加え3時間以上撹拌しながら反応させ、反応液をメタノールに撹拌しながら投入したところ不溶物を生じる。この懸濁液を遠心分離すると、沈殿性不溶物と非沈殿性不溶物を生じるので沈殿性不溶物のみをデカンテーションにより分離してトルエンに再溶解する。こうして得る再溶解トルエン溶液について、メタノールに投入、同様の遠心分離、次いでデカンテーションからなる沈殿性不溶物を分離する一連の精製操作を、該非沈殿性不溶物がメタノールへの投入後に見られなくなるまで繰り返す(ここで見られる非沈殿性不溶物は、未反応のチオールデンドロン[G-1]-SHであると推定される)。

【0079】最終沈殿生成物のトルエンへの溶解性は、合成例4で得たZnSe結晶超微粒子よりもはるかに良好となる。かかるトルエン溶液をガラス板上に流延・乾燥して良好な薄膜を得ることが可能である。また、この最終沈殿生成物のNMRスペクトルは、ポリベンジルエーテルデンドロンの芳香族及びベンジル位プロトンのシグナルを与えることから、遊離性あるいは未反応のチオールデンドロン[G-1]-SHを実質的に含まずに[G-1]-SHを配位子として表面に結合したZnSe結晶超微粒子であるものと考えられる。

【0080】実施例2

実施例1において、ZnSe結晶超微粒子の代わりに合成例5で得たCdS結晶超微粒子を、[G-1]-SHの代わりに合成例2で得た第2世代のチオールデンドロン[G-2]-SHをそれぞれ使用して同様の実験を行い、最終沈殿生成物を得る。この最終沈殿生成物のトルエンへの溶解性は、合成例5で得たCdS結晶超微粒子よりもはるかに良好である。かかるトルエン溶液をガラス板上に流延・乾燥して良好な薄膜を得ることが可能で

ある。また、この最終沈殿生成物のNMRスペクトルは、ポリベンジルーテルデンドロンの芳香族及びベンジル位プロトンのシグナルを与えることから、この最終沈殿生成物は、遊離性あるいは未反応のチオールデンドロン〔G-2〕-SHを実質的に含まずに〔G-2〕-SHを配位子として表面に結合したCdS結晶超微粒子であるものと考えられる。

【0081】実施例3

実施例1において、ZnSe結晶超微粒子の代わりに合成例6で得たCdSe結晶超微粒子を使用して同様の実験を行い、最終沈殿生成物を得る。この最終沈殿生成物のトルエンへの溶解性は、合成例6で得たCdSe結晶超微粒子よりもはるかに良好である。かかるトルエン溶液をガラス板上に流延・乾燥して良好な薄膜を得ることが可能である。また、この最終沈殿生成物のNMRスペクトルは、ポリベンジルーテルデンドロンの芳香族及びベンジル位プロトンのシグナルを与えることから、この最終沈殿生成物は、遊離性あるいは未反応のチオールデンドロン〔G-1〕-SHを実質的に含まずに〔G-1〕-SHを配位子として表面に結合したCdSe結晶超微粒子であるものと考えられる。

【0082】実施例4

実施例3において、〔G-1〕-SHの代わりに合成例3で得た片末端が4-ビニルフェニル基である第1世代のチオールデンドロンV-〔G-1〕-Brを使用して同様の実験を行い、最終沈殿生成物を得る。この最終沈殿生成物のトルエンへの溶解性は、合成例6で得たCdSe結晶超微粒子よりもはるかに良好である。かかるトルエン溶液をガラス板上に流延・乾燥して良好な薄膜を得ることが可能である。また、この最終沈殿生成物のNMRスペクトルは、ポリベンジルーテルデンドロンの芳香族、ベンジル位、及びビニル基の各プロトンのシグナルを与えることから、遊離性あるいは未反応のチオールデンドロンV-〔G-1〕-SHを実質的に含まずにV-〔G-1〕-SHを配位子として表面に結合したCdSe結晶超微粒子であるものと考えられる。

【0083】実施例5

実施例4において、ZnSe結晶超微粒子の代わりに合成例7で得たコアシェル型超微粒子CdSe/ZnS-TOPOを使用して同様の実験を行い、最終沈殿生成物を得る。この最終沈殿生成物のトルエンへの溶解性は、合成例7で得たCdSe/ZnS-TOPOよりもはるかに良好である。かかるトルエン溶液をガラス板上に流延・乾燥して良好な薄膜を得ることが可能であり、この薄膜は例えば365nm波長の水銀灯紫外線の照射により発光する性質を有する。また、この最終沈殿生成物のNMRスペクトルは、ポリベンジルーテルデンドロンの芳香族、ベンジル位、及びビニル基の各プロトンのシグナルを与えることから、遊離性あるいは未反応のチオールデンドロンV-〔G-1〕-SHを実質的に含まず

にV-〔G-1〕-SHを配位子として表面に結合したCdSe/ZnSコアシェル型結晶超微粒子であるものと考えられる。

【0084】実施例6：透明樹脂組成物とその薄膜状成形体

実施例5で得たV-〔G-1〕-SHを配位子として表面に結合したCdSe/ZnSコアシェル型結晶超微粒子をスチレンに溶解し、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル（通称AIBN）をラジカル開始剤として加え、この溶液を清浄な2枚の石英平板の間に厚さ約0.1mmのガラス平板をスペーサーとして挟んだ隙間に毛管現象により満たし、窒素雰囲気下90℃で静置すると重合反応が進行し、透明なポリスチレン組成物の薄膜状成形体を与える。こうして得た薄膜に対して水銀灯で波長365nmの紫外線を照射したところ、発光が観察される。

【0085】〔デンドロンを表面官能基の化学反応により結合する方法〕

<合成例8：CdS結晶超微粒子の合成> 100mL容量のガラス製3口フラスコを隙間なくアルミニウム箔で包んで遮光し、ここにTOPO（12g）を入れ内部を乾燥アルゴン雰囲気中に置換した。その後、反応温度を300℃に設定しマグネティックスターラーで攪拌を開始した。反応系は、合成例4同様にアルミニウム箔で包んで遮光した。液相のTOPOが300℃に安定したところで、別途乾燥窒素雰囲気中のグローブボックス内で調製した原料溶液であるジメチルカドミウムの10%濃度n-ヘキサン溶液（1.40g）とビス（トリメチルシリル）スルフィド（0.0825mL）をTBP（5.625g）に溶解したものを注射器で一気に注入した。この時点を反応時間の開始とした。この時、n-ヘキサンや原料からの分解生成物等の低沸点有機物が一気に気化して還流管を通過するので注意を要する。反応開始後20分で熱源を除去して空冷して60℃程度まで冷却されたところでメタノール（1.2mL）を加えて50℃程度まで更に放冷し、メタノール（45mL）中に乾燥窒素雰囲気下で攪拌しながら投入した。得られた黄色い析出物を遠心分離（3000回転/分、3分間）し、デカンテーションにより上澄み液を除去して得た沈殿物を、トルエン（2mL）に再溶解した。この溶液をメタノール（30mL）中に前記同様に滴下して沈殿を生じさせ、遠心分離、次いでデカンテーション操作を行って沈殿物を得た。こうして得た超微粒子を乾燥固化させた（乾燥後収量は84.8mg）。

【0086】<合成例9：ZnSシェルを有するCdSナノ結晶を主体とする半導体超微粒子の合成> 乾燥窒素雰囲気において、合成例8で得たCdSナノ結晶の固形粉体（0.060g）とTOP（0.62g）とをn-ヘキサン（0.5mL）に溶解した（以下「CdS溶液」と呼ぶ）。また乾燥窒素雰囲気中のグローブボックス

内で、ジエチル亜鉛の1N濃度n-ヘキサン溶液(0.75mL)とビス(トリメチルシリル)スルフィド(0.1574mL)とをTOP(5mL)に溶解して、ZnSシェル原料溶液とした。褐色ガラス製の50mL三口フラスコ中にTOPO(6.2g)を入れ100℃の溶融状態で乾燥アルゴン気流下撹拌し、数回減圧する操作を行い、残留する空気や水分を置換除去した。ここに前記CdS溶液を加え(追加の2mLのn-ヘキサンで容器を洗い完全に移送した)、次いで減圧してn-ヘキサンを留去した。褐色フラスコ内部を乾燥アルゴンガス雰囲気とし液温を210℃とした後、ここに前記ZnSシェル原料溶液を29分間で滴下した。滴下収量後90℃まで40分かけて冷却し、90℃で4時間撹拌を継続した。熱源を除去して室温近くまで冷却後、n-ブタノール(3.3mL)を反応液に加え、これをメタノール(35mL)中に撹拌しながら加えて黄色い不溶油状物を分離させた。この油状物を遠心分離(4000回転/分)及びデカンテーションにより分離し、トルエン(2mL)に再溶解した。この再溶解トルエン溶液をメタノール(20mL)中に撹拌しながら加えて黄色い析出物を得たのでこれを前記同様に遠心分離とデカンテーションにより分離した。こうして得た黄色い析出物を再度トルエン(2mL)に再溶解し、メタノール/n-ブタノール(10mL/10mL)混合物中に撹拌しながら加えて黄色い粉体を得たのでこれを前記同様に遠心分離とデカンテーションにより分離した。この黄色い粉体を室温で一昼夜真空乾燥してCdS結晶コアとZnSシェルを有するコアシェル型結晶超微粒子(81.4mg、以下CdS/ZnS-TOPと略記)を得た。こうして得たCdS/ZnS-TOPの乾燥テトラヒドロフラン(THF)溶液は、398nm波長の紫外線の照射によりピーク波長が575nmのブロードな発光帯(半値幅127nm)を与えた。

【0087】実施例7及び実施例8：4-メルカプトフェノール(以下4MPと略記)を介したポリベンジルエーテルデンドロン(2種)の半導体結晶超微粒子表面への結合

合成例9で得たコアシェル型結晶超微粒子CdS/ZnS-TOP(15.8mg)を乾燥THF(約6mL)に溶解した。このTHF溶液の一部(0.9267g)をコントロール試料として「溶液S」と命名し密栓保存した。残りのTHF溶液(4.6304g)に4MP(53.1mg、0.421ミリモル)を溶解し、乾燥THF(約1mL)を追加して乾燥窒素雰囲気下60℃で1時間撹拌した。これを室温まで冷却したところ、一部のTHFが気化により失われたため溶液重量は3.3387gであった。これを3つに小分けし、それぞれ「溶液A」(0.6580g)、「溶液B」(1.3387g)、及び「溶液C」(1.3420g)と命名した。このうち溶液Aは4MPのみを作用させた試料とし

て密栓保存した。残りの溶液Bと溶液Cについて、以下のように4MPのフェノール性水酸基を介したWilliamsonエーテル合成によるデンドロンの結合を意図した反応を行った。即ち、溶液Bでは乾燥THF(2mL)、18-クラウン-6エーテル(10.4mg)、第1世代デンドリティックベンジルブロミドである前記[G-1]-Br(134.4mg、0.351ミリモル)、及び無水炭酸カリウム(直前に乳鉢で粉碎したものを61mg)を加え乾燥窒素雰囲気下60℃で7.5時間撹拌し、一方溶液Cでは前記溶液Bを用いた反応において[G-1]-Brの代わりに第3世代デンドリティックベンジルブロミドである前記[G-3]-Br(563.2mg、0.340ミリモル)を使用した他は同じ条件で反応を行った。これらのエーテル合成反応の後処理は以下のように行った。即ち、反応液をTHF(5mL)で希釈して濾過し、使用した濾紙をTHF(1mL)で3回洗浄して洗液を合わせた。こうして得た4種類のTHF溶液は、最後に、原料であるCdS/ZnS-TOP換算でいずれも0.082wt%となるように乾燥THFを適宜加えて重量を調整し、1日後にPL測定を行った。このPL測定による発光スペクトルを図3に示した。但し、各溶液試料の励起波長は、溶液Sは398nm、溶液Aは399nm、溶液Bは386nm、溶液Cは393nmであり、これら励起波長はいずれも、それぞれの溶液の励起スペクトルにおける発光強度極大を与える波長である。

【0088】図3より、原料であるCdS/ZnS-TOP(溶液S)に4MPを作用させると(溶液A)顕著な発光強度の低下がみられ、4MPのチオール基の強力な配位能によりCdS/ZnS-TOPの表面において配位子交換反応が進行したものと考えられた。ここにデンドロンの結合を試みると、実施例7である第1世代のデンドロンを反応させた結果である溶液Bにおいては、430nm付近に半値幅の狭いエキシトン準位からの発光と考えられる新しい発光帯が明瞭に表れ、同時に4MPのみを作用させた溶液Aに比べ顕著な発光強度の増大も図3より確認される。かようなエキシトン準位からの発光の増強という好ましい発光能が顕著に表れたことから、予想通りに図4に示すような4MPを介したデンドロンの結合が進行したものと考えられた。こうした発光挙動変化は、実施例8である第3世代のデンドロンを反応させた場合には若干顕著でなかったが、実施例7と同様の傾向を示した。かかる世代数の差による発光挙動の差の理由は定かでないが、大きな第3世代デンドロンの場合、その立体障害により実際に半導体結晶表面に結合されたデンドロンの分子数が第1世代のデンドロンに比べて少ないとも推測される。従って、実施例8の場合、少ない数のデンドロンがまばらに半導体結晶表面に結合することにより、該結合により生じる結晶表面の好ましい電子準位の変化がより少なくなる、あるいはデン

ドロンの排除体積 (Site Exclusion) 効果がより小さく表れるため外界の影響 (例えば溶媒である THF 分子の配位) が顕著になる、といった機構が推定される。

【0089】

【発明の効果】本発明の半導体結晶超微粒子は、 dendリマーを配位子として結合しているため、媒質への溶解性、均質な薄膜形成性、及び外界からの遮蔽効果による化学的安定性に優れ、かつ量子効果による制御された吸光あるいは発光特性をも有するので、光学特性を利用する超高密度記録材料、あるいは、発光素子や光導波路として利用される光学材料を与え、情報・通信・光コンビ

ュータ・蛍光診断等の分野で利用される。

【図面の簡単な説明】

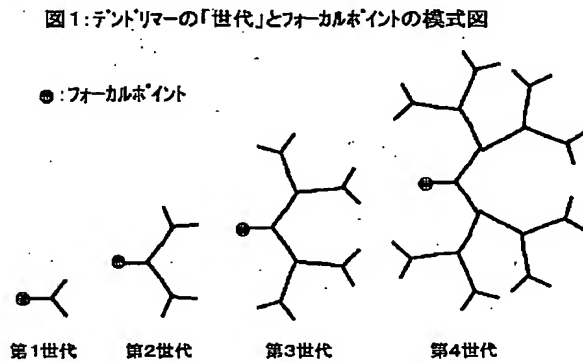
【図1】 dendリマーの構造を示す模式図である。

【図2】 超分岐分子のフォーカルポイントでの半導体結晶超微粒子への配位を示す模式図である。

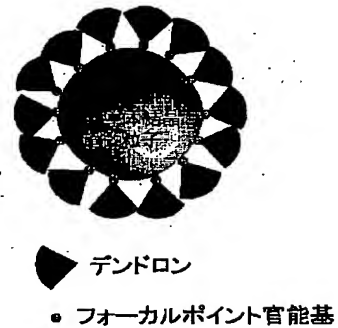
【図3】 コアシェル型半導体結晶超微粒子表面への dendリマーの結合による発光スペクトル変化を示す図である。

【図4】 コアシェル型半導体結晶超微粒子表面への 4-メルカプトフェノール分子を介した dendリマーの結合反応を示す模式図である。

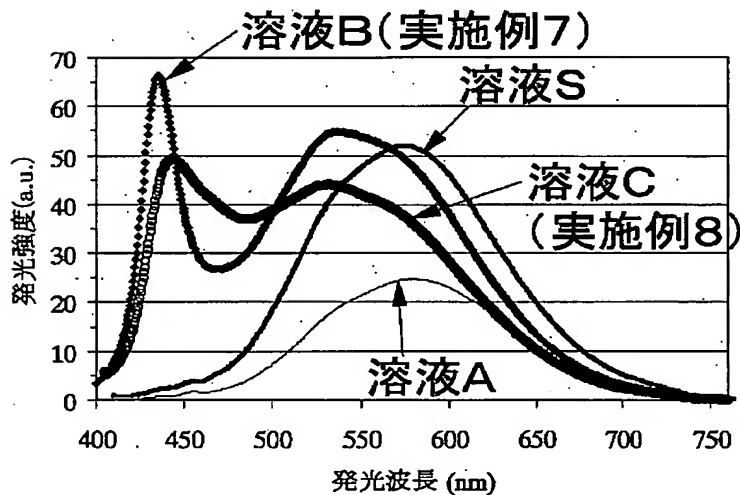
【図1】



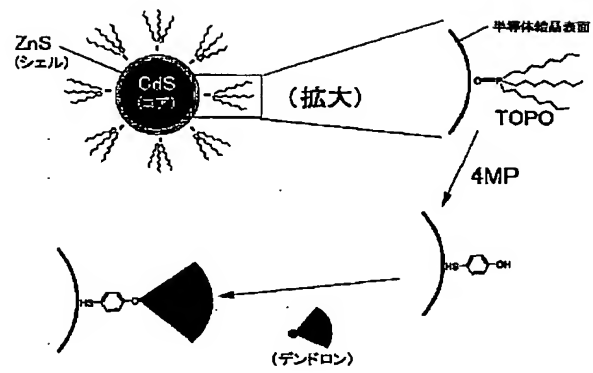
【図2】



【図3】



【図4】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.